

Líquidos Iônicos em Materiais Semicondutores Orgânicos

Ricardo Jorge Silveira Taveira

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

2015

Orientador

Luís Manuel das Neves Belchior Faia dos Santos,

Professor Associado,

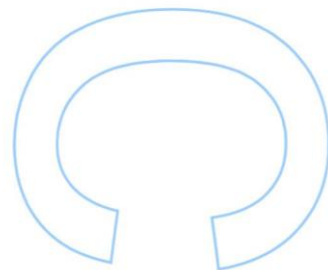
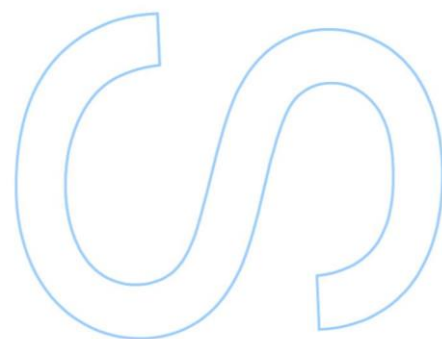
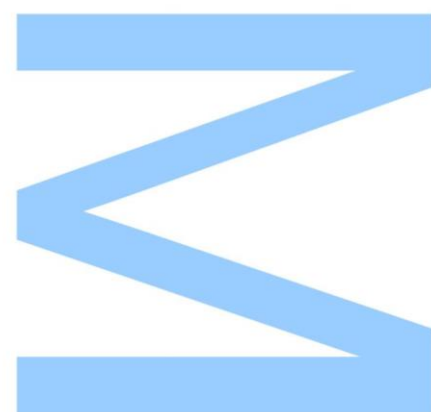
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Carlos F.R.A.C. Lima

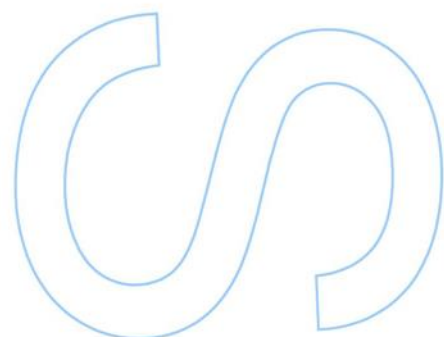
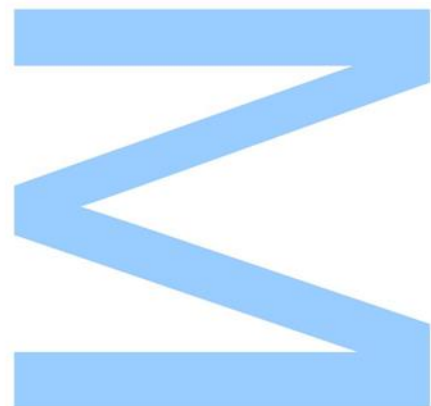
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Universidade de Aveiro



Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



*"Considerate la vostra semenza:
fatti non foste a viver come bruti,
ma per seguir virtute e canoscenza"*

Dante Alighieri, Inferno, Canto XXVI

Agradecimentos

Aos meus pais, por todos estes anos, pelo apoio incondicional e a força para seguir em frente.

Ao Professor Doutor Luís M.N.B.F. Santos, pela oportunidade de trabalhar com e no seu grupo. Por tudo o que ensinou, pela confiança e incentivo, e por me dar o gosto de trabalhar na área dos materiais.

Ao Doutor Carlos Lima e ao Doutor José Carlos Costa, por todo o apoio, motivação por me ensinarem e me darem todos os dias mais questões. Pela amizade, bons momentos e pelo incentivo de querer fazer mais e melhor.

Aos restantes elementos do grupo, Ana Lobo, Ana Rodrigues, Paulo Serra, Filipe Ribeiro, Inês Vaz, por todos os ótimos dias de trabalho. Pelo bom ambiente, pelas risadas, pela paciência todos os dias.

A todos os meus amigos, por estarem comigo, sempre.

Um muito obrigado.

Resumo

Neste trabalho foi efectuado o estudo estrutural e morfológico de materiais semicondutores orgânicos (OSCs) com aplicação como díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e células orgânicas fotovoltaicas (OPVs), nomeadamente complexos metálicos derivados da 8-hidroxiquinolina (8-HQ), bem como o estudo morfológico de líquidos iónicos depositados sob a forma de filmes finos.

Foram sintetizados e purificados vários complexos metálicos derivados da 8-hidroxiquinolina, complexos estes que se apresentam como um dos materiais mais utilizados no fabrico de dispositivos semicondutores orgânicos, principalmente como constituintes chave das camadas eletroluminescente e/ou transportadora de eletrões em OLEDs. Estes materiais, atendendo ao metal e aos diferentes grupos substituintes nos ligandos da 8-hidroxiquinolina, apresentam duas conformações isoméricas distintas: meridional (*mer*-) ou facial (*fac*-). Um dos objetivos deste trabalho foi o estudo do efeito dos substituintes e da natureza do metal trivalente nas alterações morfológicas, físicas e estruturais de complexos metálicos de 8-hidroxiquinolina, sendo para isso utilizadas técnicas de espectroscopia UV-Vis, FTIR e fluorescência, RMN de ^1H e ^{13}C em solução e RMN de estado sólido e espectrometria de massa.

Numa segunda fase deste estudo, foram fabricados filmes finos dos complexos metálicos sintetizados, utilizando a técnica de sublimação/vaporização sob pressão reduzida (ThinFilmVD). Foram também utilizados líquidos iónicos (ILs), compostos com propriedades únicas e promissoras, cuja utilização aplicação pode levar a um aumento de desempenho nestes dispositivos eletrónicos. Ao longo desta tese foi também desenhado e construído um instrumento para medição de curvas de intensidade de corrente versus voltagem aplicada (IV) que irá ser usado no estudo das propriedades elétricas dos filmes finos fabricados.

Palavras-chave: Materiais Semicondutores Orgânicos; OLEDs; OPVs; Filmes Finos; Deposição sob Pressão Reduzida.

Abstract

This work presents structural and morphological studies of several/diverse organic semiconductors (OSCs) with application in organic light emitting diodes (OLEDs) and organic photovoltaic cells (OPVs), namely metallic complexes derived from 8-hidroxyquinoline as well as the morphological study of ionic liquids deposited in the form of thin films.

Therefore, different metallic complexes derived from 8-hidroxyquinoline were synthesised and purified, complexes which are considered as the most used materials in the production of organic semiconductors devices, especially as core constituents of the electroluminescent and/or electron transport layer of OLEDs. These materials, taking into account the metal and the different substituents existing in the ligands of 8-hidroxyquinoline, feature two different isomeric conformations: meridional (mer-) or facial (-fac-). One of the objectives of this work is the study of the morphological, physical and structural alterations which different metals can cause in the 8-hidroxyquinoline derivatives, using UV-Vis spectroscopy, FTIR and fluorescence, ^1H and ^{13}C NMR in solution techniques and solid state NMR and mass spectrometry.

In the second part of this study, synthesised metallic complex thin films were produced using sublimation/vaporisation under Reduced Pressure (ThinFilmVD). Ionic Liquids were also used, composites with unique properties whose application opens new doors in the *design* of these electronic devices. In this work was also designed and constructed a device for measuring IV-curves (current versus voltage) and study electric properties of thin films of OSCs and IIs.

Keywords: Organic Semiconductor Materials; OLEDs; OPVs; Thin Films; Vacuum Deposition.

Índice Geral

| | |
|----------------------------------|-------|
| Agradecimentos | VII |
| Resumo | IX |
| <i>Abstract</i> | XI |
| Índice Geral | XIII |
| Índice de Figuras | XVII |
| Índice de Tabelas | XXIII |
| Lista de Abreviaturas e Símbolos | XXV |

Capítulo 1.

| | |
|---|----|
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1. Contextualização teórica | 3 |
| 1.2. Semicondutores e características | 4 |
| 1.2.1. Semicondutores tipo <i>p</i> e tipo <i>n</i> | 5 |
| 1.3. Semicondutores Orgânicos | 6 |
| 1.3.1. Mobilidade de carga em OSC | 7 |
| 1.4. OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) | 8 |
| 1.5. Eletroluminescência | 9 |
| 1.6. As camadas existentes nos OLEDs | 10 |
| 1.6.1. Camada transportadora de eletrões | 11 |
| 1.6.2 Camada transportadora de lacunas | 12 |
| 1.6.3. Camada bloqueadora e injetora de transportadores de cargas | 13 |
| 1.6.4. Camada Eletroluminescente | 15 |
| 1.7. Líquidos iônicos (ILs) | 16 |
| 1.8. Filmes Finos e Técnicas de Deposição | 17 |
| 1.8.1. Técnicas de deposição de Filmes Finos | 18 |
| 1.8.2. Revestimento por Centrifugação (<i>Spin Coating</i>) | 19 |
| 1.8.3. Deposição por sublimação/vaporização sob pressão reduzida | 20 |
| 1.8.4. Deposição por Pulverização Catódica (Sputtering) | 21 |

Capítulo 2.

| | |
|---|----|
| 2. Metodologia Experimental | 23 |
| 2.1. Síntese e caracterização de materiais semicondutores orgânicos | 25 |
| 2.1.1 Materiais semicondutores orgânicos e líquidos iônicos estudados e sua purificação | 26 |
| 2.1.2. Caracterização estrutural dos semicondutores orgânicos sintetizados | 32 |
| 2.2 Análise morfológica de filmes finos por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) | 36 |
| 2.3 Cálculos Computacionais de Química Quântica | 38 |

Capítulo 3.

| | |
|--|----|
| 3. Sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida (ThinFilmVD) | 39 |
| 3.1. Considerações gerais | 41 |
| 3.2. Sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida (ThinFilmVD) | 42 |
| 3.2.1 Câmara de vácuo | 43 |
| 3.2.2. Fornos | 44 |
| 3.2.3. Células de efusão de Knudsen | 45 |
| 3.2.4. Sistema de suporte de substratos | 46 |
| 3.3. Deposição de filmes finos de OSCs e ILs utilizando o sistema ThinFilmVD | 47 |
| 3.3.1. Limpeza dos substratos | 49 |

Capítulo 4.

| | |
|---|----|
| 4. Resultados obtidos, análise e discussão | 51 |
| 4.1. Considerações gerais | 53 |
| 4.2. Análise estrutural de materiais semicondutores orgânicos (OSCs) derivados da 8-hidroxiquinolina | 54 |
| 4.2.1. Propriedades moleculares dos complexos MQ ₃ | 56 |
| 4.2.1.1. Análise espectroscópica de UV-Vis, FTIR e fluorescência | 56 |
| 4.2.1.2. Estudo de RMN de ¹ H e ¹³ C em solução e RMN de ¹³ C de estado sólido | 58 |
| 4.2.1.3. Estudo de espectrometria de massa | 78 |
| 4.2.2. Estudo morfológico de filmes finos por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) | 82 |

Capítulo 5.

| | |
|--------------------------|-----|
| 5. Considerações finais | 101 |
| 5.1. Conclusões | 101 |
| 5.2. Perspetivas futuras | 102 |

Capítulo 6.

| | |
|-----------------|-----|
| 6. Bibliografia | 103 |
|-----------------|-----|

Anexos

| | |
|---|-----|
| Anexos | 107 |
| A.1. Espectros de FTIR dos complexos sintetizados | 107 |
| A.2. Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C em solução dos complexos metálicos sintetizados | 112 |

Índice de Figuras

Capítulo 1.

| | |
|---|----|
| Figura 1. Diferenças entre os níveis de energias das camadas de valência e de condução, diferenciando metais, semicondutores e isoladores. | 4 |
| Figura 2. Representação esquemática da estrutura molecular de um semicondutor de silício do tipo <i>p</i> por adição de um átomo de boro e de um semicondutor tipo <i>n</i> por adição de um átomo de fósforo. | 5 |
| Figura 3. Evolução temporal da constituição de OLEDs. | 8 |
| Figura 4. Estrutura molecular de alguns semicondutores orgânicos transportadores de eletrões | 11 |
| Figura 5. Estrutura molecular de alguns semicondutores orgânicos utilizados na camada transportadora de lacunas. | 12 |
| Figura 6. Estrutura molecular do BCP, composto largamente utilizado na camada bloqueadora de lacunas. | 13 |
| Figura 7. Estrutura molecular de alguns semicondutores orgânicos utilizados na camada eletroluminescente | 15 |
| Figura 8. Alguns processos de deposição de filmes finos. | 18 |
| Figura 9. Representação esquemática do processo de formação de filmes usando Spin Coating | 19 |
| Figura 10. Representação esquemática do funcionamento de um sistema de sublimação vaporização sob pressão reduzida. | 20 |
| Figura 11- Representação esquemática do funcionamento de um sistema de deposição por Pulverização Catódica. | 21 |

Capítulo 2.

| | |
|--|----|
| Figura 12. Mini sublimador utilizado para a purificação de alguns dos complexos sintetizados. | 31 |
| Figura 13. Imagem do Microscópio Eletrónico utilizado para a obtenção das imagens morfológicas dos filmes fabricados. | 36 |
| Figura 14. Porta amostras usado para a visualização da morfologia de filmes finos utilizando um microscópio eletrónico de varrimento. | 37 |

Capítulo 3.

| | |
|--|----|
| Figura 15. Imagem do sistema de deposição de filmes finos (ThinFilmVD). | 42 |
| Figura 16. Câmara de vácuo do sistema ThinFilmVD. | 43 |
| Figura 17. Representação esquemática dos fornos na câmara. | 44 |
| Figura 18. Representação esquemática e imagens da célula de efusão de Knudsen utilizada no sistema ThinFilmVD e imagem de SEM de um dos discos perfurados utilizados para a efusão. | 45 |
| Figura 19. Imagem do sistema de suporte de substratos. | 46 |
| Figura 20. Topografia da morfologia de placas de vidro revestidas a ITO. | 50 |

Capítulo 4.

| | |
|--|----|
| Figura 21. Configuração estrutural das conformações meridional (<i>mer</i> -) e facial (<i>fac</i> -) de tris-8-hidroxiquinolato de M(III): <i>mer</i> -MQ ₃ e <i>fac</i> -MQ ₃ ; M = Al, In | 55 |
| Figura 22. Caracterização estrutural por UV-vis de 8-HQ, AlQ ₃ e InQ ₃ em etanol, a 298 K. | 56 |
| Figura 23. Caracterização estrutural por UV-vis de OSCs derivados da 8-hidroxiquinolina, tendo o alumínio como elemento metálico InQ ₃ em etanol, a 298 K. | 57 |
| Figura 24. Caracterização estrutural por UV-vis de OSCs derivados da 8-hidroxiquinolina, tendo índio como elemento metálico em etanol, a 298 K. | 57 |
| Figura 25. Caracterização estrutural por UV-vis de complexos metálicos derivados da 8-hidroxiquinolina com o grupo metilo como substituinte, evidenciando a descomplexação total e parcial nos complexos metálicos de alumínio e índio respetivamente. | 58 |
| Figura 26. Caracterização estrutural por UV-vis de complexos metálicos derivados da 8-hidroxiquinolina com o grupo nitro como substituinte, evidenciando o desvio hipercrómico e batocrómico quando comparado com AlQ ₃ e o próprio ligando. | 58 |
| Figura 27. Espectro de UV-Vis obtido para o estudo da complexação de In(QCH ₃) ₃ . É de notar o aumento relativo do pico correspondente ao complexo metálico In(QCH ₃) ₃ para maiores concentrações. | 59 |
| Figura 28. Caracterização estrutural por FTIR da 8-hidroxiquinolina, a 298 K. | 60 |
| Figura 29. Caracterização estrutural por FTIR da 8-hidroxiquinolina, comparativamente com os complexos metálicos sintetizados de alumínio e índio, a 298 K. | 61 |
| Figura 30. Caracterização estrutural por FTIR entre os 800 e os 400 cm ⁻¹ da 8-hidroxiquinolina, comparativamente com os complexos metálicos sintetizados de alumínio e índio, a 298 K. | 61 |

| | |
|---|----|
| Figura 31. Caracterização espectroscópica de fluorescência dos complexos metálicos derivados da 8-HQ sintetizados utilizando alumínio como metal. | 62 |
| Figura 32. Caracterização espectroscópica de fluorescência dos complexos metálicos derivados da 8-HQ sintetizados utilizando índio como metal. | 63 |
| Figura 33. Espetros de RMN de ^1H em solução para AlQ_3 , InQ_3 , GaQ_3 e a 8-HQ, evidenciando a diferença de picos quando os compostos estudados apresentam diferentes conformações. | 64 |
| Figura 34. Espetros de RMN de ^1H QCH_3 , o $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ e o $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$, | 65 |
| Figura 35. Espetros de RMN de ^1H em solução para QNO_2 , o $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$ e o $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$. | 66 |
| Figura 36. Espetros de RMN de ^1H em solução de QCl , $\text{Al}(\text{QCl})_3$ e $\text{In}(\text{QCl})_3$. | 67 |
| Figura 37. Espetros de RMN de ^1H em solução para QBr e $\text{In}(\text{QBr})_3$. | 68 |
| Figura 38. Estrutura genérica e identificação dos prótons para um complexo derivado de 8-HQ. | 69 |
| Figura 39. Correspondência dos prótons de cada um dos complexos com alumínio como metal ao seu pico respectivo no espectro de RMN de ^1H em solução. | 69 |
| Figura 40. Correspondência dos prótons de cada um dos complexos com índio como metal ao seu pico respectivo no espectro de RMN de ^1H em solução. | 70 |
| Figura 41. Espectro de RMN de ^{13}C em estado sólido relativos a InQ_3 , GaQ_3 , AlQ_3 e 8-HQ. | 71 |
| Figura 42. Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C em solução e no estado sólido para $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ e $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$. | 73 |
| Figura 43. Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C em solução e no estado sólido de $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$ e $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$. | 74 |
| Figura 44. Comparação entre espectros de RMN de ^{13}C em solução e em estado sólido para $\text{Al}(\text{QCl})_3$ e $\text{In}(\text{QCl})_3$. | 75 |
| Figura 45. Espetros de RMN de ^{13}C em estado sólido para QBr , $\text{Al}(\text{QBr})_3$ e $\text{In}(\text{QBr})_3$. | 76 |
| Figura 46. Mecanismo de fragmentação estudado pela espectrometria de massa. | 78 |
| Figura 47. Esquema das geometrias otimizadas dos complexos <i>mer</i> - $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ e <i>fac</i> - $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$ | 81 |
| Figura 48. Topografia da morfologia adotada por filme fino de InQ_3 | 83 |
| Figura 49. Topografia da morfologia adotada por filme fino de $[\text{C}_3\text{C}_{1\text{im}}] [\text{Ntf}_2]$. | 84 |
| Figura 50. Topografia da morfologia adotada por filme fino de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_{1\text{im}}] [\text{Ntf}_2]$. | 85 |
| Figura 51. Topografia da morfologia adotada por filme fino de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_{1\text{im}}] [\text{Ntf}_2]$, onde $[\text{C}_3\text{C}_{1\text{im}}] [\text{Ntf}_2]$ funciona como camada aditiva ao filme de InQ_3 . | 86 |
| Figura 52. Topografia da morfologia adotada por filme fino de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_{1\text{im}}] [\text{Ntf}_2]$, onde $[\text{C}_3\text{C}_{1\text{im}}] [\text{Ntf}_2]$ funciona como camada principal e o filme de InQ_3 como aditivo. | 87 |

| | |
|--|----|
| Figura 53. Topografia da morfologia adotada por filme fino de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_{1\text{im}}] [\text{Ntf}_2]$, onde $[\text{C}_3\text{C}_{1\text{im}}] [\text{Ntf}_2]$ e InQ_3 apresentam massas efundidas aproximadas. | 87 |
| Figura 54. Topografia da morfologia adotada por filme fino de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_{1\text{im}}] [\text{Ntf}_2]$, onde $[\text{C}_3\text{C}_{1\text{im}}] [\text{Ntf}_2]$ e InQ_3 apresentam diferentes massas efundidas. | 88 |
| Figura 55. Topografia da morfologia de um filme fino de líquido iônico $[\text{C}_3\text{C}_{1\text{im}}] [\text{Ntf}_2]$. | 89 |
| Figura 56. Topografia da morfologia de um filme fino de líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}] [\text{Ntf}_2]$. | 91 |
| Figura 57. Topografia da morfologia de um filme fino de líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{pyrr}}] [\text{Ntf}_2]$. | 92 |
| Figura 58. Topografia da morfologia de um filme fino de líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{py}}] [\text{Ntf}_2]$. | 93 |
| Figura 59. Topografia da morfologia de um filme fino de líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{py}}] [\text{Ntf}_2]$. | 94 |
| Figura 60. Topografia da morfologia dos diferentes filmes finos de líquido iônico fabricados. | 96 |
| Figura 61. Topografia da morfologia adotada por filme fino de $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$. | 97 |
| Figura 62. Topografia da morfologia de filmes finos de AlQ_3 , InQ_3 e $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ | 98 |

Capítulo 5.

| | |
|--|-----|
| Figura 63. Instrumento para medição de curvas de intensidade de corrente versus voltagem aplicada (IV); 1- interior do instrumento; 2- instrumento em funcionamento | 102 |
|--|-----|

Anexos

| | |
|---|-----|
| Figura A.1. Espectro de FTIR de $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} | 107 |
| Figura A.2. Espectro de FTIR de $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} . | 107 |
| Figura A.3. Espectro de FTIR de $\text{Al}(\text{QCl})_3$ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} . | 108 |
| Figura A.4. Espectro de FTIR de $\text{Al}(\text{QBr})_3$ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} . | 108 |
| Figura A.5. Espectro de FTIR de $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} . | 108 |
| Figura A.6. Espectro de FTIR de $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} . | 109 |
| Figura A.7. Espectro de FTIR de $\text{In}(\text{QCl})_3$ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} . | 109 |
| Figura A.8. Espectro de FTIR de $\text{In}(\text{QBr})_3$ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} . | 109 |
| Figura A.9. Espectro FTIR de $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ e $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$ evidenciando a zona do espectro onde as diferenças são atribuídas às diferentes conformações adotadas por estes complexos metálicos. | 110 |
| Figura A.10. Espectro FTIR de $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$ e $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ evidenciando a zona do espectro onde as diferenças são atribuídas às diferentes conformações adotadas por estes complexos metálicos. | 110 |

| | |
|---|-----|
| Figura A.11. Espectro FTIR de $\text{Al}(\text{QCl})_3$ e $\text{In}(\text{QCl})_3$ evidenciando a zona do espectro onde as diferenças são atribuídas às diferentes conformações adotadas por estes complexos metálicos. | 111 |
| Figura A.12. Espectro FTIR de $\text{Al}(\text{QBr})_3$ e $\text{In}(\text{QBr})_3$ evidenciando a zona do espectro onde as diferenças são atribuídas às diferentes conformações adotadas por estes complexos metálicos. | 111 |
| Figura A.13. Espectro de RMN de ^1H em solução de $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$. | 112 |
| Figura A.14. Espectro de RMN de ^{13}C em solução de $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$. | 113 |
| Figura A.15. Espectro de RMN de ^1H em solução de $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$. | 113 |
| Figura A.16. Espectro de RMN de ^{13}C em solução de $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$. | 114 |
| Figura A.17. Espectro de RMN de ^1H em solução de $\text{Al}(\text{QCl})_3$. | 114 |
| Figura A.18. Espectro de RMN de ^{13}C em solução de $\text{Al}(\text{QCl})_3$. | 115 |
| Figura A.19. Espectro de RMN de ^1H em solução de $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$. | 115 |
| Figura A.20. Espectro de RMN de ^{13}C em solução de $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$. | 116 |
| Figura A.21. Espectro de RMN de ^1H em solução de $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$. | 116 |
| Figura A.22. Espectro de RMN de ^{13}C em solução de $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$. | 117 |
| Figura A.23. Espectro de RMN de ^1H em solução de $\text{In}(\text{QCl})_3$. | 117 |
| Figura A.24. Espectro de RMN de ^{13}C em solução de $\text{In}(\text{QCl})_3$. | 118 |
| Figura A.25. Espectro de RMN de ^1H em solução de $\text{In}(\text{QBr})_3$. | 118 |

Índice de Tabelas

Capítulo 2.

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Resultados detalhados das sínteses de complexos derivados da 8-hidroxiquinolina, utilizando como íon metálico o Al^{3+} | 26 |
| Tabela 2. Resultados detalhados das a sínteses de complexos derivados da 8-hidroxiquinolina, utilizando como íon metálico o In^{3+} | 27 |
| Tabela 3. Estrutura molecular, nome IUPAC, tipo de purificação e grau de pureza dos materiais semicondutores orgânicos e dos líquidos iônicos utilizados neste trabalho. | 28 |
| Tabela 4. Resultado da preparação das soluções usando como metal alumínio para a espectroscopia de UV-vis. | 32 |
| Tabela 5. Resultados da preparação das soluções usando como metal Índio para espectroscopia de UV-vis. | 32 |
| Tabela 6. Resultados de massas molares esperadas e observadas por espetrometria de massa para os complexos de alumínio. | 35 |
| Tabela 7. Resultados de massas molares esperadas e observadas por espetrometria de massa para os complexos de índio. | 35 |

Capítulo 4.

| | |
|--|----|
| Tabela 8. Resultados de concentrações obtidas para o estudo de complexação para o $In(QCH_3)_3$. | 59 |
| Tabela 9. Resultados obtidos por espetrometria de massa relativos à avaliação da energia de ligação metal-ligando para os complexos AlQ_3 , GaQ_3 e InQ_3 . | 78 |
| Tabela 10. Resultados obtidos por espetrometria de massa relativos à avaliação da energia de ligação metal-ligando para os complexos substituídos. | 79 |
| Tabela 11. Resumo das condições de deposição dos filmes analisados usando um microscópio eletrônico de bancada. | 83 |
| Tabela 12. Resumo das condições de deposição dos filmes analisados por microscópio eletrônico de varrimento. | 85 |

Índice de Abreviaturas e Símbolos

| Símbolo/ Abreviatura | Significado |
|--|---|
| A | Absorvância |
| abs.max. | Máximo de absorção |
| AlQ₃ | Tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio(III) |
| Al(QCH₃)₃ | Tris(2-metil, 8-hidroxiquinolato) de alumínio(III) |
| Al(QNO₂)₃ | Tris(5-nitro,8-hidroxiquinolato) de alumínio(III) |
| Al(QCl)₃ | Tris(5-cloro,8-hidroxiquinolato) de alumínio(III) |
| Al(QBr)₃ | Tris(7-bromo, 8-hidroxiquinolato) de alumínio(III) |
| BC | Banda de condução |
| BV | Banda de valência |
| BCP | Batocuproína (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina) |
| c | Concentração |
| CDCl₃ | Clorofórmio deuterado |
| [C₃C₁im][Ntf2] | Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-3-propilimidazólio |
| [C₄C₁im][Ntf2] | Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-3-butilimidazólio |
| [C₄C₁pip] [Ntf2] | Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-1-butilpiperidínio |
| [C₄C₁py] [Ntf2] | Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-2-metilpiridínio |
| [C₄C₁pyrr] [Ntf2] | Bis(trifluorometilsulfonil)imida 1-metil-1-butilpirrolidínio |
| CuP | Ftalocianina de cobre |
| EBL | Camada bloqueadora de elétrões |
| E_{cm,1/2} | Energia necessária para reduzir em metade a abundância do ião precursor |
| EML | Camada eletroluminescente |
| ETL | Camada transportadora de elétrões |

| | |
|--|--|
| Exp. | Experiência |
| <i>fac-</i> | Conformação facial |
| FTIR | Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier |
| GaQ₃ | Tris(8-hidroxiquinolinato) de gálio(III) |
| HBL | Camada bloqueadora de lacunas |
| HIL | Camada injetora de lacunas |
| HTL | Camada transportadora de lacunas |
| IEL | Camada injetora de elétrons |
| IL | Líquidos iônicos |
| InQ₃ | Tris(8-hidroxiquinolinato) de índio(III) |
| In(QCH₃)₃ | Tris(2-metil,8- hidroxiquinolinato) de índio(III) |
| In(QNO₂)₃ | Tris(5-nitro,8- hidroxiquinolinato) de índio(III) |
| In(QCl)₃ | Tris(5-cloro,8- hidroxiquinolinato) de índio(III) |
| In(QBr)₃ | Tris(7-bromo,8- hidroxiquinolinato) de índio(III) |
| ITO | Óxido de índio dopado com estanho |
| LiF/Al | Cátodo bicamada de fluoreto de lítio e alumínio metálico |
| LUMO | Orbital desocupada de menor energia |
| <i>m_{eff}</i> | Massa efetiva |
| <i>mer-</i> | Conformação meridional |
| MQ3 | Complexo metálico derivado da 8-hidroxiquinolina |
| NPB | N,N'-Di(1-naftil)-N,N'-difenil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina |
| OLEDs | Dispositivos (diodos) orgânicos emissores de luz |
| OPVs | Células solares orgânicas fotovoltaicas |
| OSCs | Semicondutores orgânicos |
| PLEDs | OLEDs constituídos por polímeros |
| Pt100 | Termorresistência de platina de 100 Ω a 0°C |
| RMN | Ressonância magnética nuclear |
| SC | <i>Spin coating</i> |
| SEM | Microscopia eletrônica de varrimento |

| | |
|--------------------------|--|
| SMOLEDs | OLEDs baseados em pequenas moléculas de OSCs |
| t_{eff} | Temperatura de efusão |
| teo | Teórica |
| Tg | Temperatura de transição vítrea |
| <i>ThinFilmVD</i> | Sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida |
| TPA | Trifenilaminas |
| TPD | N,N'-Bis(3-metilfenil)-N,N'-difenilbenzidina |
| <i>Trap</i> | Dispositivo (arrefecido com N2 líquido) que impede a contaminação da bomba de vácuo pela amostra, bem como, a contaminação da amostra com vapores libertados pela bomba de vácuo |
| 8-HQ | 8-hidroxiquinolina |
| ϵ | Absortividade molar |
| λ | Comprimento de onda |

1. Introdução

| | |
|---|----|
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1. Contextualização teórica | 3 |
| 1.2. Semicondutores e características | 4 |
| 1.2.1. Semicondutores tipo p e tipo n | 5 |
| 1.3. Semicondutores Orgânicos | 6 |
| 1.3.1. Mobilidade de carga em OSC | 7 |
| 1.4. OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) | 8 |
| 1.5. Eletroluminescência | 9 |
| 1.6. As camadas existentes nos OLEDs | 10 |
| 1.6.1. Camada transportadora de eletrões | 11 |
| 1.6.2 Camada transportadora de lacunas | 12 |
| 1.6.3. Camada bloqueadora e injetora de transportadores de cargas | 13 |
| 1.6.4. Camada Eletroluminescente | 15 |
| 1.7. Líquidos iónicos (ILs) | 16 |
| 1.8. Filmes Finos e Técnicas de Deposição | 17 |
| 1.8.1. Técnicas de deposição de Filmes Finos | 18 |
| 1.8.2. Revestimento por Centrifugação (<i>Spin Coating</i> , CS) | 19 |
| 1.8.3. Deposição por sublimação/vaporização sob pressão reduzida | 20 |
| 1.8.4. Deposição por Pulverização Catódica (Sputtering) | 21 |

1.1. Contextualização Teórica

A evolução de técnicas de fabrico e caracterização de materiais, aliada a uma necessidade de preocupação energética por parte da população, levou a que investigadores por todo o mundo se virassem para áreas onde o seu esforço pode contribuir para uma maior eficiência na produção, transporte e armazenamento de energia. Dentro das inúmeras áreas que estudam novos materiais e técnicas com possíveis aplicações no desenvolvimento de dispositivos com baixos consumos energéticos, esta tese centra-se no estudo e desenvolvimento de materiais semicondutores orgânicos (OSCs) e suas aplicações em diferentes dispositivos eletrónicos orgânicos, como díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e células orgânicas fotovoltaicas (OPVs). ^[1-3]

Apesar de materiais semicondutores orgânicos terem sido considerados desde cedo como materiais com elevado potencial para o fabrico de OLEDs, devido à alta fluorescência apresentada, o desenvolvimento de OLEDs não se mostrou eficiente até aos finais da década de 80. Este facto devia-se a geralmente ser necessária uma diferença de potencial elevada (~100 V) de modo a transferir cargas do eléctrodo para o OSCs. No final da década de 80, C.W. Tang e S.A. Van Slyke ^[4] reportaram a construção de um dispositivo emissor de luz que utilizava materiais orgânicos dispostos em duas camadas, onde resolviam o problema da necessidade de altas diferenças de potencial. Com a divulgação deste estudo o desenvolvimento de ecrãs e aparelhos de baixo consumo energético que utilizam OSCs teve um enorme crescimento na década de 90, bem como um grande aumento de estudos e publicações na área dos materiais semicondutores orgânicos. Existe actualmente uma preocupação e interesse mundial para a investigação e desenvolvimento de OSCs, devido a todo o seu potencial no campo da poupança energética, tendo como objetivo substituir os convencionais dispositivos inorgânicos por dispositivos baseados em OSCs, que são mais flexíveis, mais eficientes e mais baratos, bem como utilização de materiais alternativos (ex. líquidos iónicos) em conjugação com os OSCs no sentido de levar a um desenvolvimento mais rápido nesta área da Ciência.

1.2. Semicondutores e características

Para explicar o que são materiais semicondutores é preciso explicar, ainda que duma forma sucinta, como ocorre o fenómeno de condução de corrente elétrica num material inorgânico típico. Os eletrões dos átomos do material em questão estão sujeitos a interações com outros átomos vizinhos. Ao contrário de cada átomo apresentar um nível de energia próprio, é formada uma banda de energia quase continua. Os eletrões da camada de valência do átomo constituem a banda de valência (BV), que não apresenta propriedades condutoras. Os eletrões de condução encontram-se na banda de condução (BC), que apresenta propriedades de condução elétrica. Assim, as orbitais preenchidas formam a banda de valência, e as orbitais vazias ou parcialmente preenchidas a banda de condução. [5-6]

É a diferença de energia entre as várias bandas que permite classificar os diferentes materiais como condutores, isoladores ou semicondutores. Para ser um material condutor, as energias das bandas acima descritas devem ser iguais, de modo a que a diferença entre elas seja nula (haja “sobreposição” das bandas), enquanto nos materiais semicondutores esta diferença é baixa e nos isoladores mais elevada, chamando-se hiato de energia a esta diferença entre energias (figura 1).

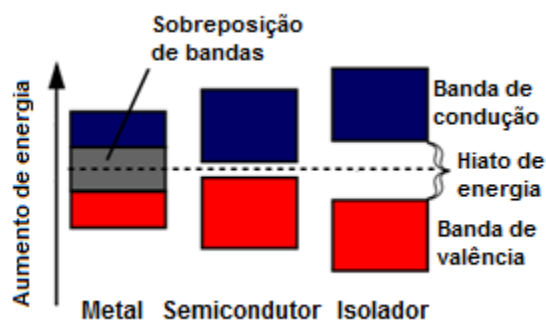


Figura 1. Diferenças entre os níveis de energias das camadas de valência e de condução, diferenciando metais, semicondutores e isoladores. (figura adaptada de [7])

Para um eletrão passar da camada de valência para a camada de condução, é necessário fornecer energia ao material em questão. Geralmente, para materiais condutores, é definido que o hiato de energia é inexistente, para materiais semicondutores o hiato de energia é inferior a 3eV, e para materiais isoladores superior a 3eV. [8] Com o

estudo e desenvolvimento dos materiais semicondutores, pensou-se então substituir os convencionais semicondutores inorgânicos por semicondutores orgânicos, os OSCs.

O estudo de OSCs teve grande impacto na comunidade científica, tendo inclusive sido atribuído o Prémio Nobel da Química do ano 2000 a Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa, pelo seu estudo no âmbito dos polímeros orgânicos e da descoberta que estes apresentam propriedades elétricas. ^[9]

1.2.1. Semicondutores tipo *p* e tipo *n*

Dentro dos semicondutores inorgânicos podem ser encontrados dois tipos, os intrínsecos (quando o material do semiconductor é apenas constituído por um elemento, como o silício) e os extrínsecos (quando o material é dopado com outros elementos, como o boro ou fósforo). Assim, quando o material semiconductor é dopado com um elemento que apresenta mais eletrões de valência que o material em si obtém-se um semiconductor do tipo *n* e no caso inverso, quando o material usado para dopagem é um com menos eletrões de valência, é obtido um semiconductor do tipo *p*. Ao serem dopados, os materiais semicondutores passam a ter então mais transportadores de carga (eletrões e lacunas). No caso dos semicondutores de tipo *p*, o número de lacunas aumenta, com elementos como o índio ou o boro e nos semicondutores tipo *n* o número de eletrões é aumentado, dopando com elementos como o fósforo ou o arsénio, como visto na figura 2. ^[10]

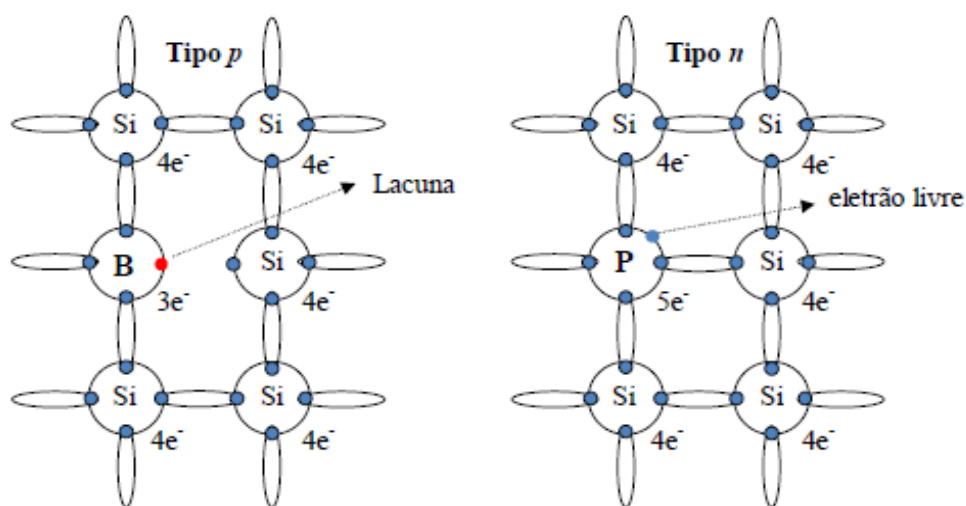


Figura 2. Representação esquemática da estrutura molecular de um semiconductor de silício do tipo *p* por adição de um átomo de boro e de um semiconductor tipo *n* por adição de um átomo de fósforo. (figura adaptada de [10])

1.3. Semicondutores Orgânicos

Nos semicondutores orgânicos as orbitais HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) são, respetivamente, orbitais análogas às bandas de valência e de condução dos semicondutores inorgânicos.

Diversos compostos orgânicos e organometálicos que apresentam elevada deslocalização eletrónica, como por exemplo polímeros aromáticos, podem ter propriedades de semicondutores. No caso de compostos orgânicos semicondutores, a sua eficiência pode também ser aumentada por dopagem, de modo a aumentar o número de transportadores de carga (elétrões e/ou lacunas). Neste caso a dopagem não é feita pela substituição por átomos com mais ou menos elétrões, mas sim por processos de oxidação/redução. Ao ocorrer oxidação forma-se um semicondutor orgânico tipo p e associado ao processo de redução é formado um semicondutor tipo n.

A densidade de carga em semicondutores orgânicos é bastante mais elevada do que a dos semicondutores inorgânicos, no entanto, devido aos defeitos e falhas na malha cristalina dos semicondutores orgânicos, a mobilidade dos transportadores de carga é em geral baixa, condicionando a sua condutividade elétrica.^[10]

1.3.1. Mobilidade de carga em OSC

O transporte e mobilidade de cargas em moléculas orgânicas, como são exemplo os OSCs, é um das áreas mais estudadas e de maior estudo e impacto na engenharia e ciência dos materiais semicondutores. Apesar de não haver ainda uma compreensão rigorosa sobre o mecanismo de transporte de cargas em semicondutores orgânicos são aceites atualmente dois modelos: o modelo de bandas e o modelo de *hopping*.

Num mecanismo de *hopping*, o transporte de carga entre moléculas vizinhas ocorre ao longo de uma superfície de energia potencial (com máximos e mínimos bem definidos), a carga eléctrica move-se na rede molecular, num processo semelhante a uma reação de transferência eletrónica. Neste tipo de mecanismo, um aumento de temperatura leva geralmente a um aumento da mobilidade de carga, uma vez que mais transportadores de carga adquirem energia suficiente para ultrapassar a barreira energética. Este comportamento observa-se mais frequentemente em compostos com empacotamentos mais amorfos. Neste tipo de mecanismo podemos visualizar o transportador como estando preferencialmente localizado numa molécula carregada, sendo transferido de molécula para molécula.

No modelo de bandas a carga propaga-se através da sua deslocalização ao longo da rede cristalina. O modelo de bandas é o modelo atualmente aceite para descrever a mobilidade de carga em semicondutores inorgânicos e descreve satisfatoriamente a condução em alguns OSCs com maior grau de cristalinidade. Neste modelo, o aumento da temperatura leva a uma diminuição da mobilidade de carga, devido ao aumento da agitação térmica dos transportadores de carga, o que condiciona o movimento ordenado dos mesmos de acordo com o campo eléctrico aplicado.^[10]

O mecanismo de transporte de cargas num semicondutor orgânico depende também de fatores como grau de cristalinidade do composto (cristalino vs. amorfo), temperatura, grau de pureza do composto, presença de impurezas/dopantes, entre outros.

1.4. OLEDs (Organic Light Emitting Diodes)

Os OLEDs, organic light emitting diodes, são díodos emissores de luz, que apresentam o fenómeno de eletroluminescência quando ocorre a passagem de uma corrente elétrica sobre filmes muito finos de compostos semicondutores orgânicos. A estrutura de um OLED pode assim ser definida por um dispositivo que apresenta camadas de filmes finos de OSCs de diferentes características, camadas estas colocadas entre duas placas de um material condutor, que funcionam como ânodo e cátodo do OLED. Tendo em conta o número de camadas de filmes de OSCs, podem-se então dividir os OLEDs em monocamada, bicamada, e multicamada, como é apresentado na figura 3.

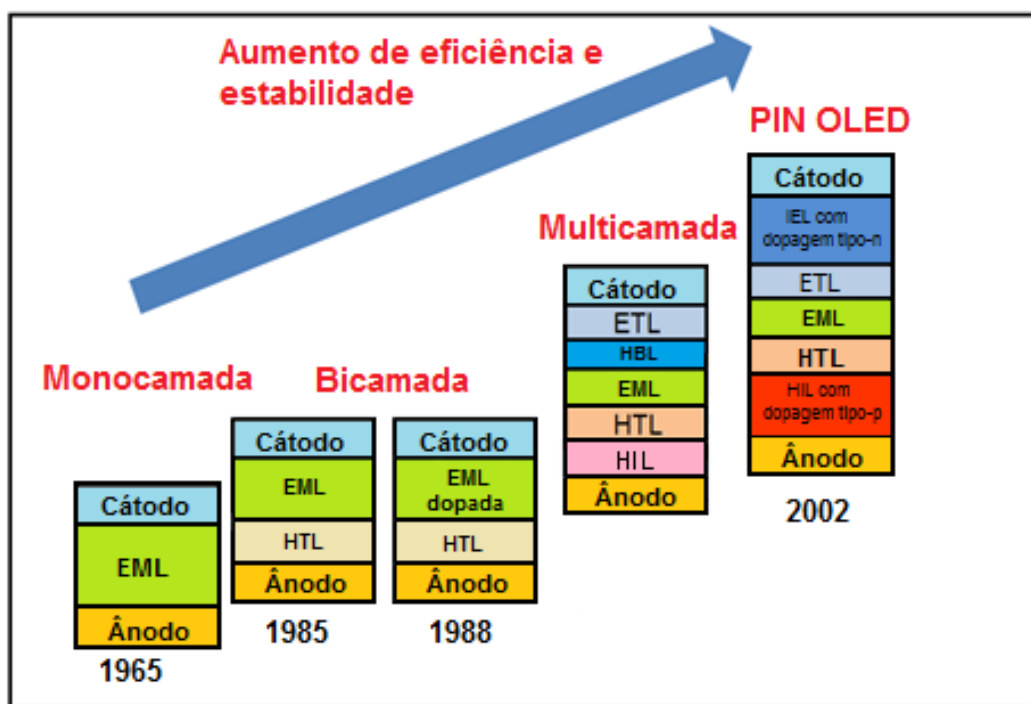


Figura 3. Evolução temporal da constituição de OLEDs. (Figura adaptada de [11])

Os OLEDs estão divididos em dois grupos principais, sendo uns, baseados em pequenas moléculas de OSCs, denominados de SMOLEDS, e outros constituídos principalmente por polímeros condutores, os PLEDs. A deposição de diferentes tipos de camadas (camadas injetora e transportadora de eletrões e camadas injetora e transportadoras de lacunas), tem como função aumentar a eficiência do OLED. ^[11]

1.5. Eletroluminescência

A eletroluminescência é a capacidade física apresentada pelos materiais semicondutores, que quando sujeitos a uma corrente elétrica, emitem radiação eletromagnética. Ao contrário da fotoluminescência, onde a emissão de luz é um processo que ocorre por absorção de fótons, levando a uma excitação e posterior decaimento radiativo com emissão de luz e calor, o processo de eletroluminescência é um processo que ocorre pela recombinação de transportadores de cargas de sinais contrários na chamada camada eletroluminescente. O processo de eletroluminescência foi descoberto por Destriau (1936), mas só em 1963, com o trabalho de Pope e Kallmann, foi verificado em compostos orgânicos, nomeadamente no antraceno, impulsionando assim o estudo dos semicondutores orgânicos e de novos materiais eletroluminescentes.^[12] Tendo como base a figura 3, quando ocorre passagem de corrente entre os elétrodos de um OLED, ocorre a injeção de transportadores de carga a partir do cátodo (eletrões) e do ânodo (lacunas). Para aumentar o número de portadores de carga, são utilizadas camadas injetoras de carga (lacunas e de eletrões). As lacunas e eletrões propagam-se através das camadas transportadoras de carga até à camada eletroluminescente. Nesta fase dá-se a recombinação de cargas que leva à formação de uma partícula de elevada energia, designada por excitação. A energia associada à formação desta partícula é transferida para a camada eletroluminescente que automaticamente passa a um estado excitado. O relaxamento para o estado fundamental do composto eletroluminescente ocorre pelo processo de decaimento térmico e/ou radiativo (fluorescência e fosforescência), sendo que em dispositivos OLEDs procura-se promover os processos radiativos.

1.6. As camadas existentes nos OLEDs

No início do estudo da tecnologia associada ao desenvolvimento de dispositivos OLED foi produzido um OLED monocamada, utilizando apenas uma camada eletroluminescente (antraceno) que foi colocada entre um cátodo e um ânodo. Esta pequena experiência permitiu verificar a manifestação de eletroluminescência por parte de um material orgânico. Contudo, foi verificado que a existência de apenas uma camada eletroluminescente levava a perdas significativas na eficiência e na luminosidade produzida, devido à diferente mobilidade dos elétrons e lacunas, ocorrendo a recombinação de cargas em diversas zonas do dispositivo. Este fenómeno levou à necessidade de se introduzirem novas camadas, com boas propriedades de injeção e/ou transporte de carga, de forma a melhorar a eficiência de um OLED. Foram primariamente introduzidas uma camada que pudesse aumentar a mobilidade das lacunas, chamada camada transportadora de lacunas (HTL), e uma camada transportadora de elétrons (ETL). A junção destas duas camadas permitiu melhorar a zona de recombinação das lacunas e elétrons, promovendo assim a formação do excitão na camada eletroluminescente (EML). Apesar desta inovação, foi visto que existia mesmo assim necessidade que a recombinação fosse efetuada maioritariamente na EML, o que levou ao aumento das camadas usadas nos OLEDs, sendo introduzida uma camada bloqueadora de elétrons (EBL) e uma camada bloqueadora de lacunas (HBL), que não permitem a passagem dos transportadores de carga respetivos para próximo dos elétrodos. Junto dos elétrodos foram também desenvolvidas camadas de injeção de carga (lacunas e elétrons) de forma a aumentar de forma eficiente o número de transportadores de carga no dispositivo.

1.6.1. Camada transportadora de elétrons

Como principais materiais utilizados na camada transportadora de elétrons estão os derivados da 8-hidroxiquinolina, principalmente o tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio(III), abreviado por AlQ_3 . Estes derivados foram os principais objetos de estudo desta tese, muito devido à sua enorme aplicação em OLEDs nas camadas eletroluminescente e transportadora de elétrons. O AlQ_3 apresenta uma cor amarela, e uma temperatura de transição vítrea de 443 K.^[13] Relativamente às suas orbitais de valência e de condução, o AlQ_3 apresenta energias de HOMO e LUMO de 5,7 eV e 3,0 eV, respetivamente, o que leva a que a sua *band gap* seja relativamente baixa, de valor 2,7 eV, como é característica dos semicondutores. Na figura 4 são apresentados alguns materiais semicondutores orgânicos utilizados na camada transportadora de elétrons.

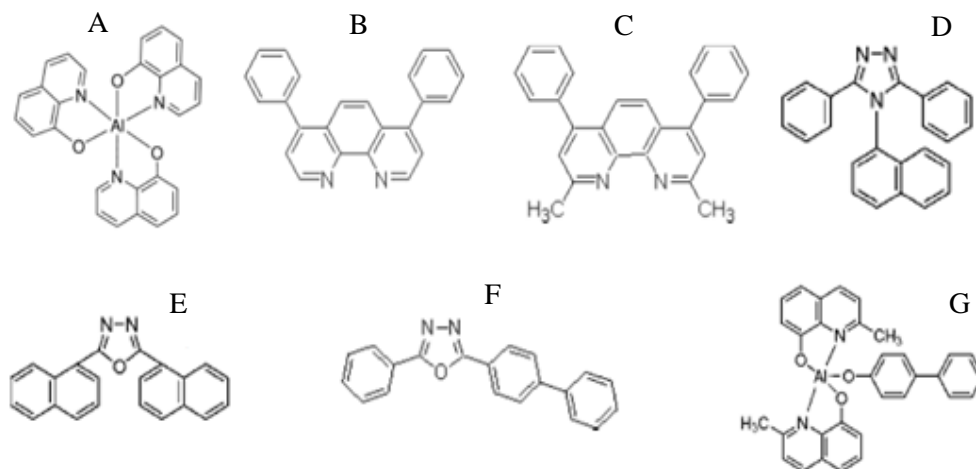


Figura 4. Estrutura molecular de alguns semicondutores orgânicos transportadores de elétrons:

A-tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio (III); **B**-4,7-difenil-1,10-fenantrolina; **C**-2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina; **D**-3,5-difenil-4-(1-naftil)-1H-1,2,4-triazole; **E**-2,5-bis(1-naftil)-1,3,4-oxadiazole; **F**-2-(bifen-4-il)-5-fenil-1,3,4-oxadiazole; **G**-bis(8-hidroxi-2-metilquinolina)-(4-fenilfeniloxi) de alumínio (III).

O AlQ_3 é um bom material condutor de elétrons e emite na zona do verde (510nm), mas esta emissão de luz pode facilmente ser modificada pela dopagem do AlQ_3 com outros materiais fluorescentes, ou pelo uso de compostos derivados do AlQ_3 (por substituição do metal, ou introdução de substituintes no ligando 8-hidroxiquinolina).^[10]

1.6.2 Camada transportadora de lacunas

Os materiais que são frequentemente utilizados na camada transportadora de lacunas são os derivados da trifenilamina (TPA). Estes derivados apresentam boa mobilidade de carga, bem como uma boa capacidade para bloquear o fluxo de elétrons nos OLEDs. Dentro dos derivados da trifenilamina destacam-se o N,N'-bis(1-naftil)-N,N'-difenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (NPB) e o N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil) (1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (TPD). Estes compostos são facilmente depositados sobre a forma de filmes finos e apresentam estruturas como as descritas na figura 5.

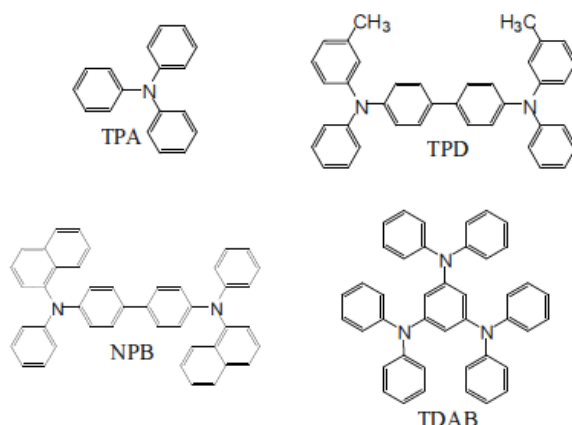


Figura 5. Estrutura molecular de alguns semicondutores orgânicos utilizados na camada transportadora de lacunas: Trifenilamina (TPA); N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil) (1,1'-bifenil) 4,4'-diamina (TPD); N,N'-bis(1-naftil)-N,N'-difenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (NPB); 1,3,5- tris(difenilamino)benzeno (TDAB).

O NPB é um composto utilizado na camada transportadora de lacunas, que apresenta uma cor branca e cujo ponto de fusão é de 553 K. A sua temperatura de transição vítrea é de 368 K.^[14] As energias da HOMO e LUMO são de, respetivamente, 5.5 eV e 2.4 eV e como tal a sua energia de *band gap* é de 3.1 eV, dentro do que é de esperar em materiais semicondutores. O TPD também é largamente utilizado e apresenta características parecidas com o NPB, nomeadamente nas energias das orbitais HOMO e LUMO, com valores de 5.5 eV e 2.4 eV e *band gap* de 3.1 eV.

1.6.3. Camada bloqueadora e injetora de transportadores de cargas

A introdução de uma camada bloqueadora de transportadores de cargas revelou-se um importante avanço para o aumento da eficiência de OLEDs, bem como para o aumento da sua estabilidade e do seu tempo de vida. Com a introdução desta camada, é possível bloquear a passagem dos transportadores de carga, que poderiam afastar-se da camada eletroluminescente, diminuindo a produção de excitações e em consequência apresentando uma luz emitida mais fraca. Um exemplo de um composto orgânico utilizado nesta camada é a Batocuproína (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina) ou BCP, que tem a estrutura molecular descrita na figura 6. Este material apresenta uma HOMO com o valor de 6.7 eV e uma LUMO com 3.2 eV, e é um dos materiais descritos como melhores OSCs para a utilização como bloqueador de lacunas.^[15]

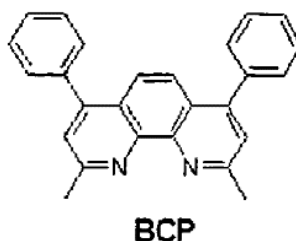


Figura 6. Estrutura molecular do BCP, composto largamente utilizado na camada bloqueadora de lacunas.

O estudo de OSCs utilizados na camada bloqueadora de eletrões está ainda numa fase inicial, contudo existem já alguns estudos onde o uso desta camada consegue melhorar a eficiência de díodos emissores de luz.

A eficiência da eletroluminescência nos OLEDs depende muito da injeção de cargas, vindas dos elétrodos que os compõem. Uma deficiente injeção e transporte das cargas ao longo das camadas contribui para um aumento dos processos não radiativos e a consequente diminuição da eficiência do OLED. Para que isto não aconteça é necessário um bom contacto elétrico entre as camadas e os elétrodos que irão funcionar como injetores de carga.

Geralmente, a injeção de eletrões por parte do cátodo é pouco eficiente, visto que a barreira de potencial entre o contacto metálico e as orbitais LUMO da camada transportadora de eletrões é bastante elevada, contribuindo assim para uma baixa

movilidade de carga no dispositivo. Assim, para aumentar a eficiência, devem ser utilizados metais com baixa função de trabalho (materiais que apresentam baixas energias para remover um elétron da sua superfície), como o caso do potássio, sódio ou magnésio. Dentro destes, o magnésio é o que apresenta o valor mais baixo para a função de trabalho (3,66 eV), contudo, o metal mais utilizado é o alumínio, que apresenta uma função de trabalho superior (4.28 eV).^[10] Sendo estes metais muito reativos, é comum utilizar-se ligas metálicas para combater processos de oxidação/redução. Em OLEDs multicamada é comum utilizar-se como camada injetora de elétrons uma liga de fluoreto de lítio com alumínio metálico no cátodo (LiF/Al).^[16]

No caso inverso, um material que apresente boa capacidade para funcionar como injetor de lacunas tem de ter uma elevada função de trabalho, para que haja um melhor contato com as orbitais moleculares HOMO da camada transportadora de lacunas. O ânodo de um OLED deve ser transparente para que a luz emitida saia e são por isso utilizados como ânodos óxidos transparentes e condutores. O mais utilizado é o ITO (óxido de índio dopado com estanho), que apresenta boa condutividade, transparência e alta função de trabalho. Foi também observado que um ânodo em bicamada melhora bastante a eficiência do OLED, introduzindo uma camada que funciona como injetora de lacunas em cima do ITO. O composto mais utilizado nesta camada é a ftalocianina de cobre (CuPc).^[17]

1.6.4. Camada Eletroluminescente

Nos finais dos anos 1980, Tang e VanSlyke, assim como Saito e Tsutui aprofundaram o estudo das propriedades eletroluminescentes em compostos orgânicos. Alguns dos compostos referidos anteriormente, nomeadamente os transportadores de lacunas e elétrons, apresentam propriedades de eletroluminescência, podendo ser também utilizados nesta camada.

É importante que a formação dos excitões ocorra exclusivamente na camada eletroluminescente, colocada no centro do OLED. Os compostos utilizados têm de apresentar a capacidade de relaxar de um estado excitado para o estado fundamental, por um processo radiativo, como dito anteriormente. Estes compostos apresentam normalmente ligações duplas conjugadas, permitindo a deslocalização de carga pelas ligações químicas. Alguns exemplos de compostos utilizados nesta camada encontram-se na figura 7. ^[18-19]

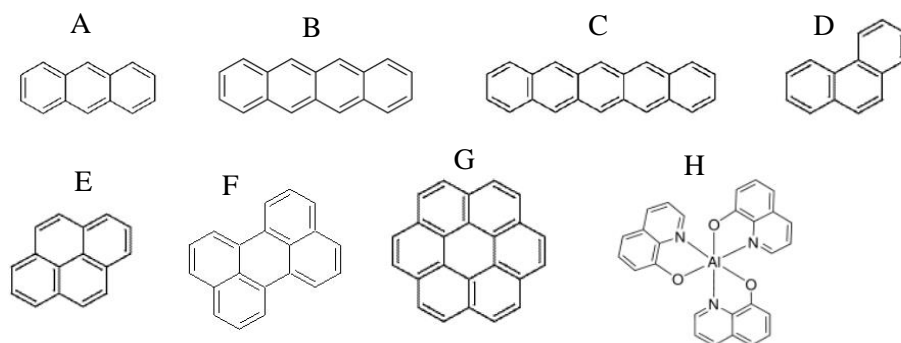


Figura 7. Estrutura molecular de alguns semicondutores orgânicos utilizados na camada eletroluminescente:

A-antraceno; **B**-tetraceno; **C**-pentaceno; **D**-fenantreno; **E**-pireno; **F**-perileno; **G**-coroneno; **H**- AlQ₃

1.7. Líquidos iônicos (ILs)

A introdução de outras materiais no fabrico de OLEDs surge como uma necessidade por parte de investigadores para melhorar a eficiência destes dispositivos. Deste modo, foi proposto durante este trabalho a introdução de líquidos iônicos, compostos com propriedades únicas e que se apresentam como uma nova área de investigação em semicondutores orgânicos.

Líquidos iônicos são sais fundidos, constituídos geralmente por catiões orgânicos e por aniões orgânicos ou inorgânicos. O termo líquido iónico refere-se a sais iónicos que apresentam uma baixa temperatura de fusão, normalmente inferior a 100°C. Estes líquidos apresentam também baixas pressões de vapor, elevada estabilidade térmica e química e alta condutividade iónica. Uma possível explicação para que sejam líquidos à temperatura ambiente deve-se a estes líquidos serem constituídos muitas vezes por iões geralmente volumosos e assimétricos que dificultam o empacotamento cristalino, apresentando também muitas vezes grupos bastante flexíveis. Os líquidos iónicos apresentam variadas utilizações, podendo ser utilizados como solventes, tensioativos, em extrações líquido-líquido e muitas outras aplicações. [20-22]

A aplicação de líquidos iónicos como componentes das várias camadas dos OLEDs sob a forma de compósitos ou materiais híbridos é uma nova estratégia promissora no desenvolvimento de novos dispositivos eletrónicos, bem como o melhoramento da eficiência destes. Ao apresentarem diferenciação estrutural e regiões com elevada deslocalização de cargas, prevê-se que a sua aplicação seja muito útil no balanceamento de cargas. [23-25]

Os líquidos iónicos são propostos como materiais com aplicação em OLEDs muito devido às suas boas propriedades elétricas e sua estabilidade química. Além disso, estes compostos apresentam também a capacidade de facilmente serem depositados sob a forma de filmes finos, tendo sido já determinadas as pressões de vapor para várias series de líquidos iónicos. [26]

Apesar das suas aplicações em OLEDs ainda estarem numa fase inicial têm já surgido alguns trabalhos onde a aplicação de ILs em OLEDs e OPVs mostra sinais promissores no melhoramento da eficiência destes dispositivos, sendo previsível que o seu estudo aumente nos próximos anos. [10]

1.8. Filmes Finos e Técnicas de Deposição

Filmes finos são camadas muito finas de um determinado material, com uma espessura compreendida entre o nanómetro e o micrómetro. Podem ter várias origens, desde filmes metálicos, semicondutores, isoladores e são bastante usados, em áreas como a mecânica, eletrónica, ótica. Dentro destas áreas, destacam-se a sua aplicação na construção de dispositivos semicondutores eletrónicos como os OLEDs.

Um OLED típico, como falado anteriormente, apresenta várias camadas de materiais orgânicos depositados sequencialmente entre dois elétrodos. O melhoramento e estudo de materiais orgânicos que possam melhorar a eficiência destes dispositivos é vista como uma área promissora de investigação. ^[27-28] A escolha da técnica de deposição no fabrico de filmes finos é uma etapa fundamental na construção de um dispositivo OLED. Para este trabalho foi escolhida técnica de sublimação/vaporização sob pressão reduzida, já bastante descrita e muito utilizada no fabrico de filmes finos de OSCs. ^[29]

As propriedades e características de materiais são condicionadas pela sua dimensão, variando muito na sua natureza e morfologia à escala nanométrica. No caso dos filmes finos, as propriedades mecânicas, óticas e elétricas são fortemente influenciadas pela espessura do filme e pela qualidade da deposição.

1.8.1. Técnicas de deposição de Filmes Finos

A deposição de filmes finos envolve a aplicação de uma nanocamada de um material sobre um substrato (no caso de um monofilme), sobre uma ou mais camadas já anterior depositadas (multicamada) ou então, em mistura de outros materiais, formando compósitos e/ou materiais híbridos. Descritas na figura 8, estão técnicas de deposição de filmes finos, divididas em dois grupos: com e sem auxílio de precursor.

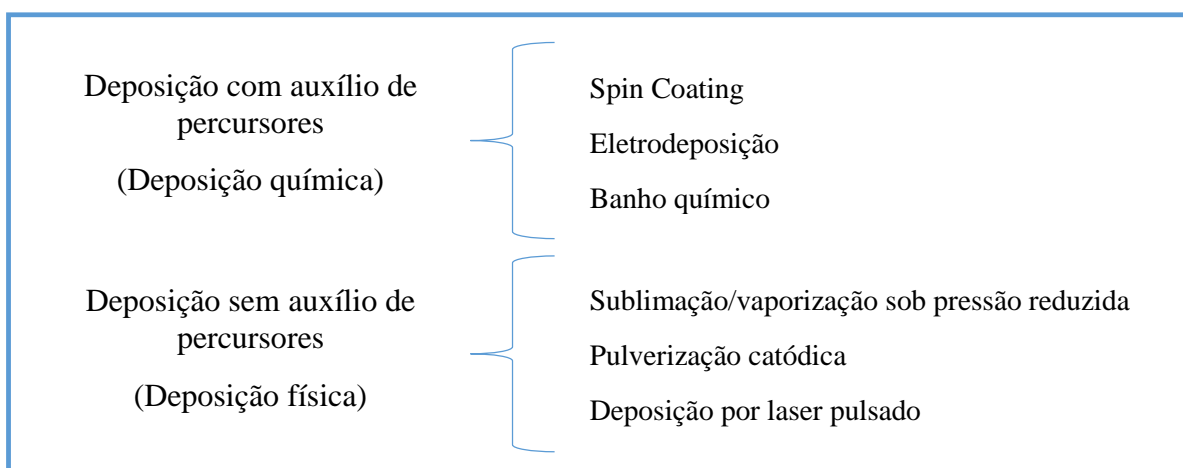


Figura 8. Alguns processos de deposição de filmes finos.

Ao longo deste trabalho foi utilizado o método de sublimação/vaporização a pressão reduzida, que será explicado posteriormente. Será também apresentada uma curta explicação de outras técnicas utilizadas para a produção de filmes finos. ^[10]

1.8.2. Revestimento por Centrifugação (*Spin Coating*, CS)

O método de deposição *spin coating* é um revestimento do substrato por centrifugação e um dos métodos de fabrico de filmes finos mais utilizados. Este método envolve a deposição do composto orgânico sobre um substrato, rotação do substrato e posterior secagem. Esta rotação é a responsável pelo espalhamento do composto pela superfície do substrato, resultando num filme uniforme. Normalmente, são utilizados solventes voláteis que evaporam facilmente. [30]

Este processo é muito influenciado pela solubilidade do composto que se pretende depositar como filme fino, não sendo possível aplicar este método eficazmente para todos os compostos. Na figura 9 é descrito sobre a forma de esquema como ocorre o funcionamento desta técnica.

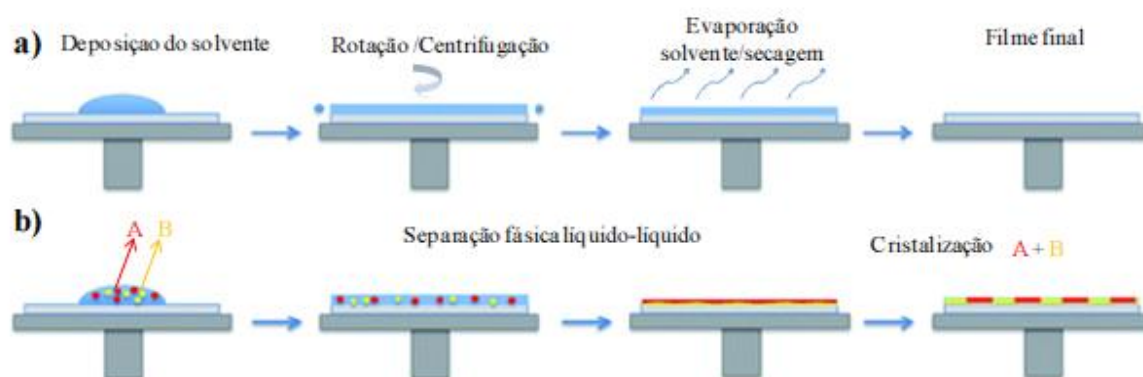


Figura 9. Representação esquemática do processo de formação de filmes usando Spin Coating a) Apenas solvente; b) Solução com OSC. (figura adaptada de [10])

No processo acima, o filme final é obtido através da separação de fases líquido-líquido, que decorre devido à evaporação do solvente e seguinte transição líquido-sólido (cristalização). As propriedades morfológicas de cada filme são condicionadas pelas propriedades de cada componente a depositar, como a solubilidade, a tensão superficial, a viscosidade. Este filme é também condicionado pelos próprios parâmetros do processo de *spin coating*, como a velocidade, o tempo de rotação, a temperatura e pressão do processo.

[10]

1.8.3. Deposição por sublimação/vaporização sob pressão reduzida

O método de sublimação/ vaporização sob pressão reduzida, ou ThinFilmVD foi o método utilizado ao longo deste trabalho para o fabrico de filmes finos de OSCs. Este método é um dos mais apropriados para o fabrico de filmes e requer, preferencialmente, o uso de pressões baixas ($10^{-2} \text{ Pa} < p < 10^{-4} \text{ Pa}$). Com este método é também possível depositar compostos metálicos, apesar de para isso serem necessárias temperaturas demasiado altas.

Para uma eficiente deposição é necessária uma limpeza de todo o aparelho, removendo as partículas de gases presentes na câmara e sistema de deposição, assegurando assim um caminho livre para as moléculas dos materiais a ser depositados, evitando colisões e uma melhor sublimação do composto no substrato.

Na figura 10 é reproduzido esquematicamente o funcionamento de um sistema de sublimação/vaporização sob pressão reduzida. O material é colocado num forno e por aumento da temperatura, o composto sublima/vaporiza e o seu vapor condensa no substrato colocado em cima.

Ao longo deste trabalho foi utilizado um sistema para a deposição e fabrico de filmes finos, construído previamente por outros investigadores^[10], e com alguns aperfeiçoamentos realizados ao longo do ano. Esse sistema será descrito mais pormenorizadamente ao longo desta tese.

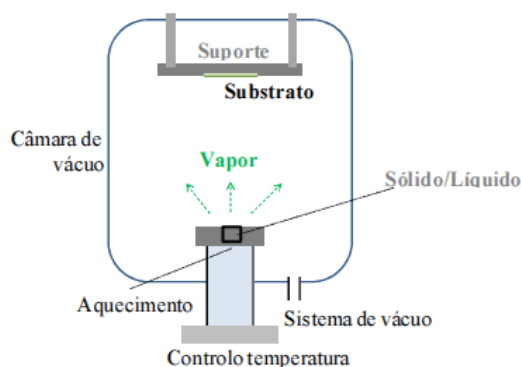


Figura 10. Representação esquemática do funcionamento de um sistema de sublimação vaporização sob pressão reduzida. (adaptado de ^[10]).

1.8.4. Deposição por Pulverização Catódica (Sputtering)

No processo de sputtering, os filmes finos são formados por intermédio de átomos que são transportados a partir de uma determinada fonte até um substrato, sendo necessária a utilização de um gás inerte. Ao ser aplicada uma corrente elétrica entre o ânodo e o material a depositar (o cátodo ou alvo), o gás inerte (o mais utilizado é o argon) é ionizado e acelerado até ao alvo. ^[31-32] Após isto, o gás embate no cátodo com alta energia cinética, levando à remoção de átomos da sua superfície, que são depositados no substrato, formando o filme fino. Um esquema de funcionamento de um sistema de Sputtering é apresentado na figura 11.

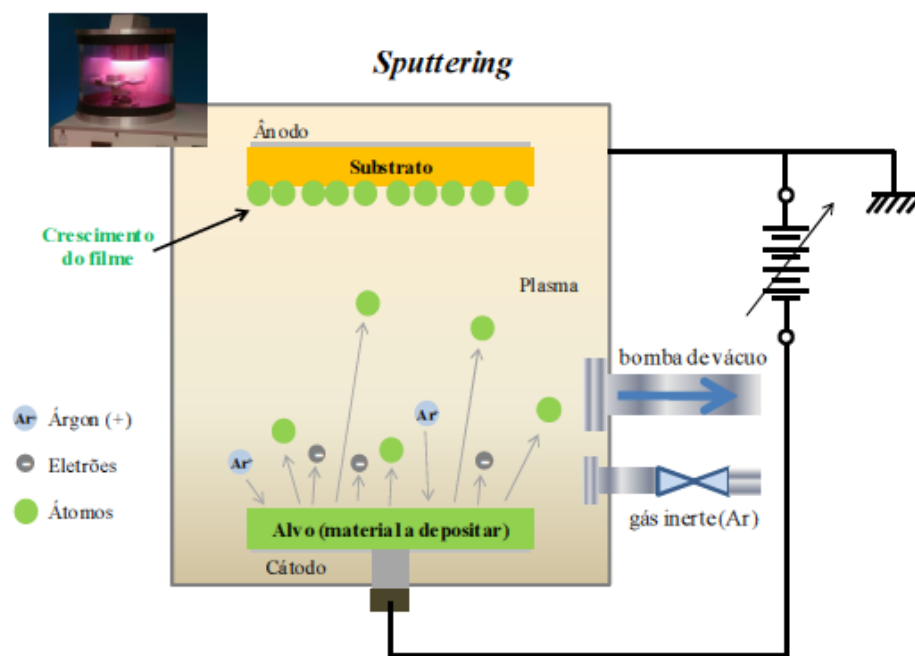


Figura 11- Representação esquemática do funcionamento de um sistema de deposição por Pulverização Catódica. (figura adaptada de ^[10]).

Esta técnica apresenta vantagens quando comparada com outras para a deposição de filmes, nomeadamente trabalhar à temperatura ambiente, sendo bastante versátil para depositar metais e óxidos metálicos, como o caso do ITO, muito utilizado como ânodo em OLEDs. Além disso, esta técnica é utilizada na preparação de amostras para a análise em microscopia eletrónica de varrimento (SEM). ^[33]

2. Metodologia Experimental

| | |
|--|----|
| 2. Metodologia Experimental | 23 |
| 2.1. Síntese e caracterização de materiais semicondutores orgânicos | 25 |
| 2.1.1. Materiais semicondutores orgânicos e líquidos iónicos estudados e sua purificação | 26 |
| 2.1.2. Caracterização estrutural dos semicondutores orgânicos sintetizados | 32 |
| 2.2. Análise morfológica de filmes finos por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) | 36 |
| 2.3. Cálculos Computacionais de Química Quântica | 38 |

2.1 Síntese e caracterização de materiais semicondutores orgânicos

Para o desenvolvimento deste trabalho foram estudados diversos compostos semicondutores orgânicos, compostos estes que apresentam grande relevância no ramo dos materiais com aplicações na eletrónica e produção de energia como o caso dos compostos derivados da 8-hidroxiquinolina (compostos habitualmente utilizados como transportadores de carga e/ou camada eletroluminescente em dispositivos OLEDs). Foram também utilizados no fabrico de filmes finos de OSCs líquidos iónicos nomeadamente uma classe da família do catião imidazólio.

Os compostos OSCs em estudo foram sintetizados segundo o previsto na literatura ^[34], caracterizados estruturalmente por diversas técnicas espectroscópicas e foram também utilizados cálculos quânticos para uma melhor compreensão da estrutura adquirida por estes materiais. Os líquidos iónicos utilizados para a produção de filmes finos no sistema de deposição por sublimação/vaporização sob pressão reduzida foram previamente purificados e as suas propriedades termofísicas estudadas por outros investigadores. Foram efetuadas purificações dos compostos sintetizados, através recristalização, lavagem com solventes orgânicos e sublimação sob pressão reduzida, devido à necessidade de graus de pureza muito elevados que a aplicação destes materiais exige (~99%). Foram, após isto, verificados altos índices de pureza, ao comparar os resultados obtidos através das diversas técnicas de análise estrutural.

2.1.1 Materiais semicondutores orgânicos e líquidos iônicos estudados e sua purificação

As tabelas 1 e 2 ilustram as massas de composto utilizadas na síntese dos materiais semicondutores derivados da 8-hidroxiquinolina utilizados neste trabalho. Todas as sínteses dos compostos OSCs foram realizadas segundo a equação 1, onde ocorre a reação da 8-hidroxiquinolina com o cloreto metálico respectivo (MCl_3 , onde $M=Al; In$), num meio reacional composto por água/etanol. Na tabela 3, são esquematizados os compostos semicondutores orgânicos sintetizados neste trabalho, bem como a estrutura dos líquidos iônicos utilizados na produção de filmes finos.

Tabela 1. Resultados detalhados das sínteses de complexos derivados da 8-hidroxiquinolina, utilizando como ião metálico o Al^{3+} (massas de compostos em gramas)

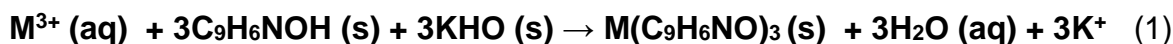
| Composto | m (8-HQ) | m (Al^{3+})* | m (KHO) | m teórica (MQ_3) | m obtida (MQ_3) | Rendimento |
|---------------|------------|--------------------|-----------|------------------------|-----------------------|------------|
| AlQ_3 | 1.42 | 0.65 | 1.22 | 1.24 | 0.65 | 52 |
| $Al(QCH_3)_3$ | 0.72 | 0.38 | 0.09 | 0.79 | 0.54 | 68 |
| $Al(QNO_2)_3$ | 0.90 | 0.38 | 0.09 | 0.94 | 0.66 | 70 |
| $Al(QCl)_3$ | 0.69 | 0.14 | 0.24 | 0.73 | 0.52 | 71 |
| $Al(QBr)_3$ | 0.91 | 0.14 | 0.29 | 0.73 | 0.59 | 75 |

* Corresponde a $AlCl_3.6H_2O$

Tabela 2. Resultados detalhados das sínteses de complexos derivados da 8-hidroxiquinolina, utilizando como ião metálico o In^{3+} (massas de compostos em gramas)

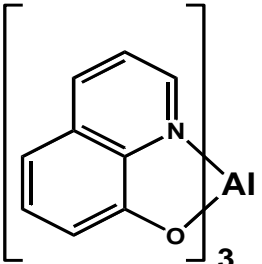
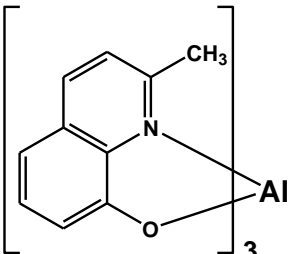
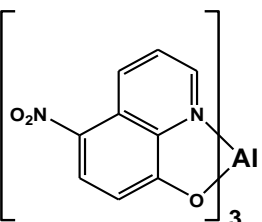
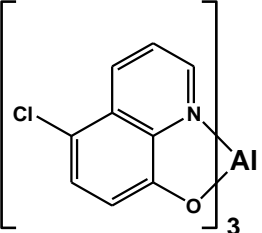
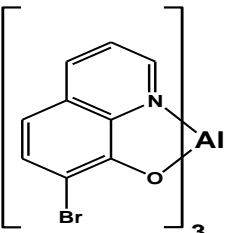
| Composto | m (8-HQ) | m (In^{3+})* | m (KHO) | m teórica (MQ_3) | m obtida (MQ_3) | Rendimento |
|-----------------------------|------------|---------------------------|-----------|-------------------------------|------------------------------|------------|
| InQ_3 | 0.97 | 0.41 | 1.06 | 1.01 | 0.85 | 84 |
| $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$ | 0.72 | 0.23 | 0.29 | 0.56 | 0.38 | 68 |
| $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ | 0.97 | 0.21 | 0.29 | 0.70 | 0.51 | 72 |
| $\text{In}(\text{QCl})_3$ | 0.78 | 0.22 | 0.31 | 0.67 | 0.57 | 76 |
| $\text{In}(\text{QBr})_3$ | 1.01 | 0.21 | 0.27 | 0.74 | 0.51 | 69 |

* Corresponde a InCl_3

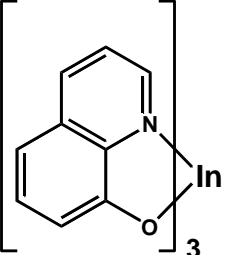
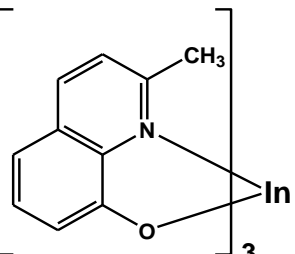
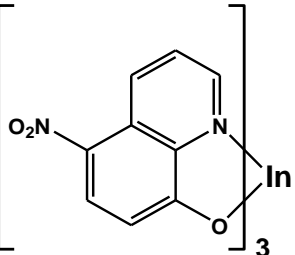
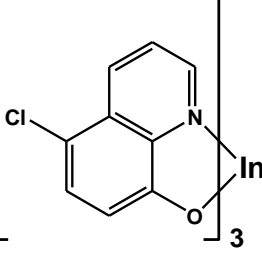
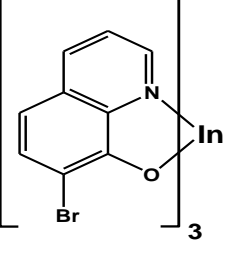


A equação 1 traduz a reação de complexação para as sínteses dos compostos semicondutores orgânicos utilizados. Para cada uma das sínteses efetuadas para este trabalho foram preparadas 3 soluções (A,B,C). A solução A é uma solução do derivado da 8-hidroxiquinolina que será utilizado, que é dissolvido em 25 ml de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Esta solução é colocada sob aquecimento, a $T = 333$ K. Após a total dissolução da mistura em A, é adicionada a solução B, preparada previamente pela dissolução de cloreto de alumínio hexa-hidratado no caso dos complexos de alumínio, e para os complexos de índio, o cloreto de índio. Esta solução B é preparada com 25ml de água desionizada. Estas duas soluções são mantidas em agitação constante e a $T = 333$ K. Por fim, de modo a promover a precipitação do complexo derivado da 8-hidroxiquinolina, é adicionada a solução C, obtida pela dissolução de KOH em 25 ml de água desionizada. Esta solução C promove a complexação do composto esperado, ao ajudar a remoção de um ião H^+ dos derivados da 8-hidroxiquinolina, de modo a que haja a complexação com o catião metálico. Posteriormente, os compostos obtidos foram lavados sucessivamente com etanol e acetona à temperatura de 333 K, e alguns deles purificados sob pressão reduzida, com o auxílio de um sublimador do tipo dedo frio, ilustrado na figura 12.

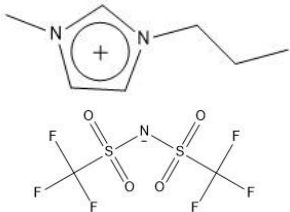
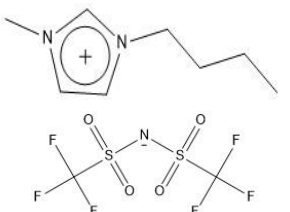
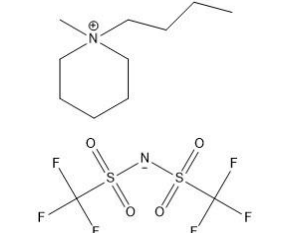
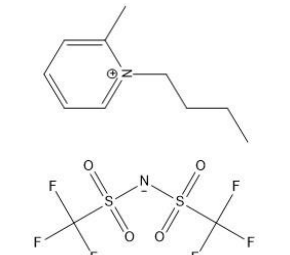
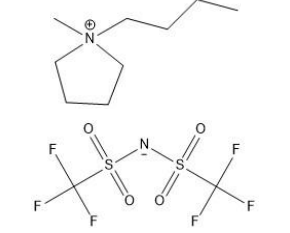
Tabela 3. Estrutura molecular, nome IUPAC, tipo de purificação e grau de pureza dos materiais semicondutores orgânicos e dos líquidos iônicos utilizados neste trabalho.

| Derivados da 8-hidroxiquinolina sintetizados | | | |
|---|---|---|--------|
| Estrutura | Nome IUPAC | Purificação | Pureza |
|  | Tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio (III) AlQ ₃ | Lavagens sucessivas com etanol e acetona a 333 K seguida de sublimação a pressão reduzida | >98% |
|  | Tris(2-metil, 8-hidroxiquinolinato) de alumínio (III) Al(QCH ₃) ₃ | Lavagens sucessivas com etanol e acetona a 333 K. | >98% |
|  | Tris(5-nitro, 8-hidroxiquinolinato) de alumínio (III) Al(QNO ₂) ₃ | Lavagens sucessivas com etanol e acetona a 333 K seguida de sublimação a pressão reduzida | >98% |
|  | Tris(5-cloro, 8-hidroxiquinolinato) de alumínio (III) Al(QCl) ₃ | Lavagens sucessivas com etanol e acetona a 333 K. | >98% |
|  | Tris(7-bromo, 8-hidroxiquinolinato) de alumínio (III) Al(QBr) ₃ | Lavagens sucessivas com etanol e acetona a 333 K. | >98% |

Continuação da Tabela 3.

| Derivados da 8-hidroxiquinolina sintetizados | | | |
|---|---|--|--------|
| Estrutura | Nome IUPAC | Purificação | Pureza |
|  | Tris(8-hidroxiquinolinato) de índio (III) InQ ₃ | Lavagens sucessivas com etanol e acetona a 333 K seguida de sublimação a pressão reduzida | >98% |
|  | Tris(2-metil,8-hidroxiquinolinato) de índio (III) In(QCH ₃) ₃ | Lavagens sucessivas com etanol e acetona a 333 K. | >98% |
|  | Tris(5-nitro,8-hidroxiquinolinato) de índio (III) In(QNO ₂) ₃ | Lavagens sucessivas com etanol e acetona a 333 K seguida de purificação a pressão reduzida | >98% |
|  | Tris(5-cloro,8-hidroxiquinolinato) de índio (III) In(QCl) ₃ | Lavagens sucessivas com etanol e acetona a 333 K. | >98% |
|  | Tris(7-bromo,8-hidroxiquinolinato) de índio (III) In(QBr) ₃ | Lavagens sucessivas com etanol e acetona a 333 K. | >98% |

Continuação da Tabela 3.

| Líquidos iônicos utilizados no fabrico de filmes finos | | | |
|---|--|-------------------------------|--------|
| Estrutura | Nome IUPAC | Purificação | Pureza |
|  | Bis(trifluorometilsulfonyl) imida de 1-metil-3- propilimidazólio [C ₃ C ₁ im] [Ntf ₂] | Secagem a pressão reduzida | >99% |
|  | Bis(trifluorometilsulfonyl) imida de 1-metil-3- butilimidazólio [C ₄ C ₁ im] [Ntf ₂] | Secagem a pressão reduzida | >99% |
|  | Bis(trifluorometilsulfonyl) imida de 1-metil-1 butilpiperidínio [C ₄ C ₁ pip] [Ntf ₂] | Secagem a pressão reduzida | >99% |
|  | Bis(trifluorometilsulfonyl) imida de 1-butil-2- metilpiridínio [C ₄ C ₁ py] [Ntf ₂] | Secagem a pressão reduzida | >99% |
|  | Bis(trifluorometilsulfonyl) imida 1-metil-1- butilpirrolidínio [C ₄ C ₁ pyrr] [Ntf ₂] | Secagem a pressão reduzida | >99% |

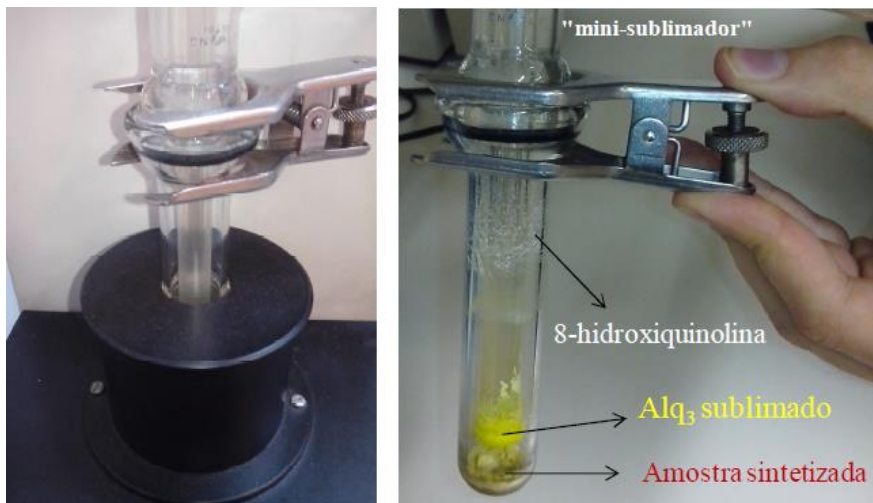


Figura 12. Mini sublimador utilizado para a purificação de alguns dos complexos sintetizados (adaptado de [10])

O sublimador utilizado permitiu purificar alguns dos complexos derivados da 8-hidroxiquinolina sintetizados, removendo por sublimação restos de ligando e outras impurezas voláteis que existiriam ainda após as lavagens.

2.1.2. Caracterização estrutural dos semicondutores orgânicos sintetizados

Para a caracterização estrutural dos OSCs sintetizados, foram efetuados estudos espectroscópicos de UV-Vis (em solução), FTIR e fluorescência, RMN de ^1H e ^{13}C em solução e RMN de estado sólido e espectrometria de massa. A conjugação dos dados obtidos através destas técnicas permitiu inferir acerca da estrutura e propriedades moleculares apresentadas por estes semicondutores orgânicos e avaliar o isomerismo *mer-/fac-* que estes compostos apresentam em fase sólida e em solução.

Com a caracterização UV-Vis, são obtidos espectros de absorvância, devido a transições eletrônicas nos compostos estudados. É detetado o comprimento de onda a que ocorrem as transições entre as orbitais moleculares, e a sua respetiva absorvância máxima. Os espectros de UV-Vis foram obtidos utilizando um espectrofotómetro Agilent 8453 UV-Visible Spectroscopy System, com suporte termostaticado para a célula que consiste num banho Julabo F25-HP ($T = 298.15\text{ K}$). Para este estudo espectroscópico, foram preparadas diferentes soluções, descritas na tabela 4 para os derivados da 8-hidroxiquinolina com alumínio, e na tabela 5 para os derivados onde o índio foi utilizado.

Tabela 4. Resultado da preparação das soluções usando como metal alumínio para a espectroscopia de UV-vis.

| Complexo | MM /g mol ⁻¹ | V / ml | [MQ ₃] (teo) /mol | m(exp) / mg | [MQ ₃] / mol dm ⁻³ |
|------------------------------------|-------------------------|--------|-------------------------------|-------------|---|
| AlQ ₃ | 459.43 | 50.00 | 1.000×10 ⁻⁰⁵ | 0.208 | 9.05×10 ⁻⁰⁶ |
| Al(QCH ₃) ₃ | 501.51 | 50.00 | 1.000×10 ⁻⁰⁵ | 0.244 | 9.73×10 ⁻⁰⁶ |
| Al(QNO ₂) ₃ | 594.42 | 50.00 | 1.000×10 ⁻⁰⁵ | 0.291 | 9.79×10 ⁻⁰⁶ |
| Al(QCl) ₃ | 562.77 | 50.00 | 1.000×10 ⁻⁰⁵ | 0.282 | 1.00×10 ⁻⁰⁵ |
| Al(QBr) ₃ | 696.12 | 50.00 | 1.000×10 ⁻⁰⁵ | 0.326 | 9.37×10 ⁻⁰⁶ |

Tabela 5. Resultados da preparação das soluções usando como metal Índio para espectroscopia de UV-vis

| Complexo | MM /g mol ⁻¹ | V / ml | [MQ ₃] (teo) / Mol | m(exp) / mg | [MQ ₃] / mol dm ⁻³ |
|------------------------------------|-------------------------|--------|--------------------------------|-------------|---|
| InQ ₃ | 547.27 | 50.00 | 1.000×10 ⁻⁰⁵ | 0.278 | 1.02×10 ⁻⁰⁵ |
| In(QCH ₃) ₃ | 589.35 | 50.00 | 1.000×10 ⁻⁰⁵ | 0.303 | 1.03×10 ⁻⁰⁵ |
| In(QNO ₂) ₃ | 682.26 | 50.00 | 1.000×10 ⁻⁰⁵ | 0.362 | 1.06×10 ⁻⁰⁵ |
| In(QCl) ₃ | 650.61 | 50.00 | 1.000×10 ⁻⁰⁵ | 0.329 | 1.01×10 ⁻⁰⁵ |
| In(QBr) ₃ | 783.96 | 50.00 | 1.000×10 ⁻⁰⁵ | 0.387 | 9.88×10 ⁻⁰⁶ |

A técnica de caracterização FTIR é uma técnica de análise estrutural que se baseia na absorção de radiação na região do infravermelho por parte das moléculas e possibilita a identificação das ligações moleculares existentes nos diversos compostos. A técnica de FTIR permitiu assim inferir sobre as ligações moleculares do composto analisado, através da criação de espectros de transmitância, únicos para cada composto, que atuam como uma impressão digital do composto estudado. A análise FTIR dos compostos derivados da 8-hidroxiquinolina foi importante para a caracterização e identificação da formação das ligações entre o elemento metálico e os derivados da 8-hidroxiquinolina, bem como as ligações características deste tipo de compostos. Para esta análise, foi utilizado um espectrofotômetro FTIR Spectrum BX, com um porta amostras ATR Pike Technologies GladiaATR™ a uma temperatura de $T = 298\text{K}$.

Para estes complexos metálicos foi efetuado um estudo de RMN de ^1H e ^{13}C em solução e RMN de estado sólido ^{13}C CPMAS. Esta técnica permitiu comprovar a existência das conformações *mer-/fac*, adotadas pelos compostos derivados da 8-hidroxiquinolina. A técnica de RMN permite aferir a estrutura apresentada por moléculas, sendo muito importante na caracterização de diversos compostos. A análise de RMN de ^1H e ^{13}C em solução foi obtida num espectrômetro Bruker Avance 300 (300.13 MHz), a uma temperatura de $T = 298\text{ K}$, utilizando tetrametilsilano (TMS) como material de referência e clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente. Para o estudo de RMN de estado Sólido, foi utilizado um espectrômetro Bruker Avance 400 a uma temperatura de $T = 298\text{ K}$.

A espectroscopia de fluorescência é uma técnica espectroscópica de UV-Vis em que ao invés de ser medido o comprimento de onda a que uma determinada amostra absorve radiação, é medido o comprimento de onda a que esta amostra emite radiação. Este efeito pode observar-se quando uma molécula é sujeita a uma radiação de um determinado comprimento de onda, absorvendo um fóton e passando a um estado excitado. A molécula mantém-se neste estado durante um curto espaço de tempo (nanossegundos), após este tempo a molécula decai novamente para o seu estado fundamental, libertando um fóton com um comprimento de onda superior ao utilizado para a sua excitação. Esta técnica permite também quantificar a concentração de um determinado composto em solução. A utilização desta técnica permitiu observar se os complexos derivados da 8-hidroxiquinolina sintetizados apresentam o fenómeno de eletroluminescência em estado sólido e solução, bem como comparar qual o efeito da presença de diferentes substituintes nos compostos sintetizados. Foi para isto utilizado um espectrofotómetro Hamamatsu Quantaurus-QY.

Por último, foi utilizada a técnica de espetrometria de massa, com a finalidade de identificar a massa molar do composto sintetizado e avaliar a energia relativa das ligações metal-ligando em cada um dos complexos sintetizados. Esta técnica tem como princípio básico fragmentar moléculas orgânicas ou inorgânicas, obtendo iões, através do aumento da temperatura, de um campo elétrico ou do impacto de eletrões, separar esses iões pela sua razão massa/carga (m/z) e por fim, detetar qualitativamente e quantitativamente a abundancia destes mesmo fragmentos. Este estudo foi realizado na Universidade de Aveiro, sendo utilizado um espectrómetro de massa Micromass Q-ToF 2, a funcionar no modo de ião positivo equipado com uma fonte-Z, a uma $T = 353\text{ K}$. Na tabela 6 e tabela 7 são apresentadas as massas molares e as massas observadas por espetrometria de massa para cada um dos complexos de alumínio e índio sintetizados, respetivamente.

Tabela 6. Resultados de massas molares ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) esperadas e observadas por espetrometria de massa para os complexos de alumínio.

| Complexo | Massa esperada | Massa observada |
|-----------------------------|----------------|--|
| AlQ_3 | 459.43 | 460 |
| $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ | 501.51 | 502 |
| $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$ | 594.42 | 595 |
| $\text{Al}(\text{QCl})_3$ | 562.77 | 562 |
| $\text{Al}(\text{QBr})_3$ | 696.12 | Não solubilizou em quantidade suficiente |

Tabela 7. Resultados de massas molares ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) esperadas e observadas por espetrometria de massa para os complexos de índio.

| Complexo | Massa esperada | Massa observada |
|-----------------------------|----------------|-----------------|
| InQ_3 | 547.27 | 548 |
| $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$ | 589.35 | 590 |
| $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ | 682.26 | 683 |
| $\text{In}(\text{QCl})_3$ | 650.61 | 650 |
| $\text{In}(\text{QBr})_3$ | 783.96 | 782 |

2.2. Análise morfológica de filmes finos por microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Neste trabalho foram fabricados filmes finos de materiais semicondutores orgânicos, líquidos iónicos e nanomateriais híbridos (OSCs e ILs), utilizando para isso sublimação/vaporização sob pressão reduzida, descrita mais detalhadamente no capítulo 3 desta dissertação.

A análise da morfologia dos filmes depositados sob placas de vidro revestidas a ITO foi efetuada no Laboratório de Microscopia Eletrónica de Varrimento e Microanálise por Raios X do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). Estes filmes foram analisados por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), utilizando um microscópio FEG ESEM - FEI Quanta 400 FEG/EDAX Genesis X4M (figura 13). Em alguns casos, foi também efetuada uma microanálise por raios X (EDS e análise de padrões de difração). Foi utilizado também um microscópio eletrónico de varrimento de bancada Hitachi TM3030 Plus, para análise da morfologia da superfície de alguns dos filmes finos fabricados.



Figura 13. Imagem do Microscópio Eletrónico utilizado para a obtenção das imagens morfológicas dos filmes fabricados.

Com esta técnica é possível obter imagens da superfície de uma determinada amostra, obtidas através da radiação emitida pela superfície da mesma, neste caso OSCs e ILs na forma de filmes finos, quando esta é bombardeada por um feixe de eletrões altamente energético. Devido a interação do feixe de eletrões com os diferentes átomos da superfície da amostra, são produzidos diversos sinais que são detetados no microscópio e permitem obter informações sobre a superfície do material. [35]

Numa experiência de microscopia eletrónica de varrimento, a amostra é percorrida por um feixe de eletrões e é obtida uma imagem da morfologia da superfície através da deteção das radiações emitidas (raios X, eletrões secundários, eletrões retrodifundidos, eletrões Auger). Cada uma destas radiações fornece informações sobre a amostra, sendo os eletrões secundários responsáveis pela informação acerca da morfologia da mesma, os eletrões retrodifundidos permitem obter um modo de observação de acordo com o número atómico dos elementos da amostra, e por fim, a análise da emissão dos raios X contém informação acerca da composição elementar da amostra.

As amostras dos filmes finos fabricados foram preparadas sobre um porta-amostras específico para SEM, representado na figura 14. De modo a prevenir uma acumulação de carga sobre os filmes, devido à irradiação elétrica da amostra, e de modo a obter um melhor contraste das imagens, foi efetuada uma deposição prévia de um material condutor (nanofilme de ouro/paládio) sobre o filme de OSC utilizando a técnica de pulverização catódica (sputtering).

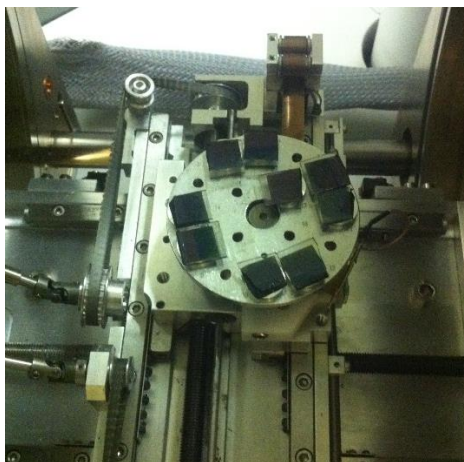


Figura 14. Porta amostras usado para a visualização da morfologia de filmes finos utilizando um microscópio eletrónico de varrimento.

3. Sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida (ThinFilmVD)

| | |
|--|----|
| 3. Sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida (ThinFilmVD) | 39 |
| 3.1. Considerações gerais | 41 |
| 3.2. Sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida (ThinFilmVD) | 42 |
| 3.2.1. Câmara de vácuo | 43 |
| 3.2.2. Fornos | 44 |
| 3.2.3. Células de efusão de Knudsen | 45 |
| 3.2.4. Sistema de suporte de substratos | 46 |
| 3.3. Deposição de filmes finos de OSCs e ILs utilizando o sistema ThinFilmVD | 47 |
| 3.3.1. Limpeza dos substratos | 49 |

3.1. Considerações gerais

A técnica de deposição para o fabrico dos filmes finos utilizados neste trabalho, o sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida (ThinFilmVD) foi construído por investigadores do grupo do Centro de Investigação em Química no qual esta dissertação foi incluída.^[10] A construção deste sistema inclui-se no desenvolvimento de novos métodos para a determinação de pressões de vapor, destacando-se para este efeito o método de efusão de Knudsen, método este que permite determinar pressões de vapor, bem como outras propriedades termodinâmicas.^[36-38] A este método é incorporado um sistema de suporte de substratos sobre o qual é depositado um filme fino do composto a estudar.

O método de efusão de Knudsen permite assim uma efusão controlada do composto a ser estudado sendo possível utilizar os princípios teóricos e experimentais do método de efusão de Knudsen na construção do sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida (ThinFilmVD). Este método de deposição física utiliza os princípios do método de efusão de Knudsen e é ideal para o fabrico de filmes finos, visto que muitos materiais orgânicos apresentarem uma baixa solubilidade (dificultando o uso de métodos em solução como o *spin coating*) e ser muito versátil para o fabrico de filmes em multicamada.

3.2. Sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida (ThinFilmVD)

O sistema ThinFilmVD construído pelo grupo de investigação onde esta tese foi desenvolvida apresenta quatro fornos independentes que permitem a efusão e deposição de quatro compostos diferentes, mesmo que estes apresentem diferentes volatilidades. Assim, é possível fabricar filmes finos de materiais híbridos de OSCs e em conjugação com ILs, sem ser necessário abrir o sistema e deste modo não contaminar os filmes. Na figura 15 é apresentado uma imagem frontal do sistema de deposição, dos fornos independentes e do suporte dos substratos. Ao longo do capítulo 3 será detalhado o sistema ThinFilmVD, explicando os diversos componentes do mesmo.

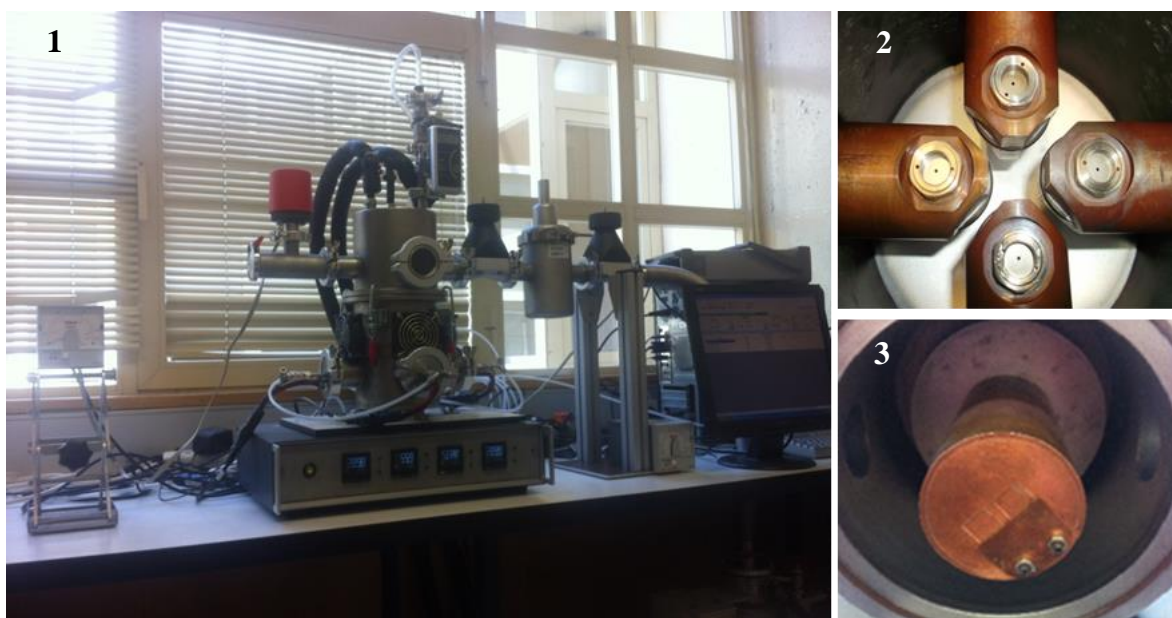


Figura 15. Imagem do sistema de deposição de filmes finos (ThinFilmVD). 1- Câmara de vácuo com o sistema elétrico. A câmara apresenta quatro fornos independentes, com sensores de temperatura Pt100, vistos na imagem 2, arrefecidos através de ventoinhas e da passagem de ar comprimido pelo interior dos fornos. Apresenta ainda uma janela com vidro de safira para o interior da câmara e uma válvula de admissão de gases para a despressurização da câmara. Acoplados estão uma *trap* metálica para N₂, e um sensor de pressão. Na imagem 3 apresenta-se o suporte de substratos, com duas placas de vidro revestido a ITO para experiência de deposição.

3.2.1 Câmara de Vácuo

A câmara de vácuo (apresentada na figura 16) foi construída em aço-inoxidável, apresenta uma forma cilíndrica, sendo aberta ao meio. A base da câmara apresenta 4 aberturas para cada um dos quatro fornos, bem como as ventoinhas de arrefecimento e braçadeiras de segurança. O topo da câmara apresenta as ligações para o sistema de vácuo, para o sensor de pressão e engloba o sistema de suporte dos substratos. A esta câmara de vácuo é colocada uma *trap* metálica para azoto líquido, que evita a contaminação do sistema de vácuo com os compostos que serão sublimados e, ao mesmo tempo, permite atingir pressões mais reduzidas (10^{-5} mbar) de uma forma mais rápida. Na figura 16 é apresentada esquematicamente a câmara de vácuo do sistema ThinFilmVD.

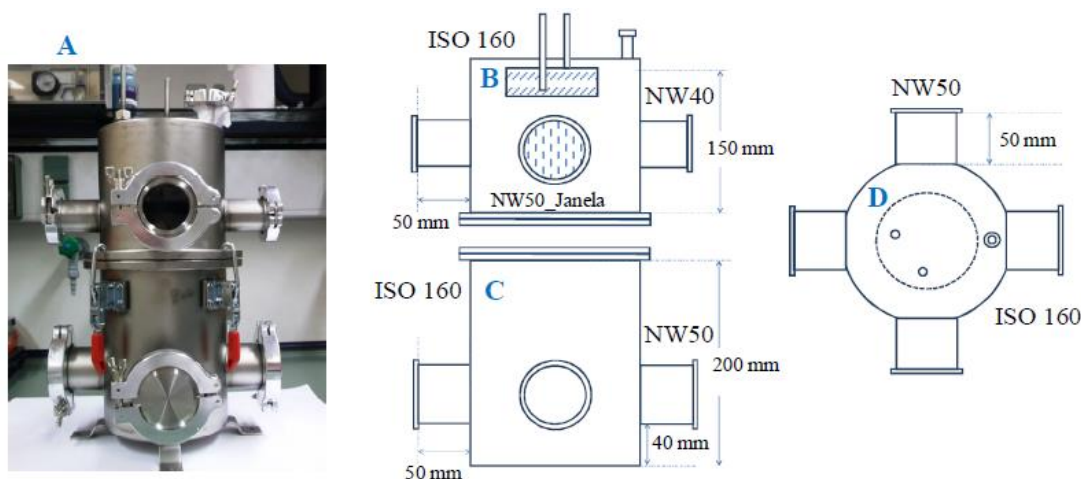


Figura 16. Câmara de vácuo do sistema ThinFilmVD. **A-** imagem da câmara; **B-** representação esquemática da parte superior da câmara (topo); **C-** representação esquemática da parte inferior da câmara (base); **D-** representação esquemática da câmara (vista superior). (Imagem adaptada de [10])

3.2.2. Fornos

O sistema ThinFilmVD apresenta quatro fornos independentes, esquematizados na figura 17. Estes fornos foram desenhados e construídos num projeto anterior a esta tese e permitem a efusão seletiva e controlada de cada um dos compostos colocados nos fornos. Cada um dos fornos é constituído por uma resistência de 100 W tipo cartucho de 150 mm de comprimento (apenas com aquecimento na zona terminal - 50 mm) e diâmetro de 6.5 mm. Os cabos das resistências são protegidos por mantas próprias e conectados até ao sistema elétrico (230 V). Adicionalmente, em cada forno, é incorporado um sensor de temperatura Pt100 que permite uma leitura de temperaturas até 623 K (limite de estabilidade dos sensores). Em cada resistência de aquecimento e sensor de temperatura é colocada uma pasta térmica, de forma a maximizar o contacto térmico com os fornos. Cada forno foi perfurado de acordo com as dimensões das células de Knudsen. Estas são aparafusadas nos fornos de forma a maximizar o contacto térmico forno-célula.

Cada um dos fornos apresenta um sistema de arrefecimento individual pela passagem de ar comprimido, de modo a haver um controlo automático da temperatura do forno e pode ser programado pelos controladores de temperatura do sistema ThinFilmVD.

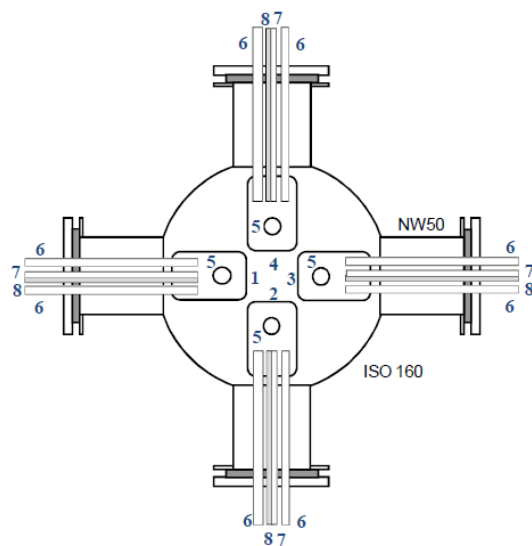


Figura 17. Representação esquemática dos fornos na câmara: 1,2,3,4 – fornos individuais; 5- local de enroscamento da célula de efusão; 6- sistema automático de arrefecimento dos fornos; 7- resistências de aquecimento; 8- sensores de temperatura Pt100) (imagem adaptada de [10])

3.2.3 Células de Efusão de Knudsen

As células de efusão para o sistema ThinFilmVD foram construídas integralmente em aço-inoxidável e são colocadas nos fornos do sistema através do enroscamento das mesmas, aumentando assim a área de superfície de contacto da célula com o forno e melhorando o contacto térmico. A célula, apresentada na figura 18, é constituída por três peças: tampa da célula, corpo da célula e disco perfurado. A tampa une-se ao corpo da célula através do enroscamento, e entre estes é colocado o disco perfurado para a efusão do composto a estudar. Para este sistema foram construídos discos perfurados com 0.50 mm de espessura e de diâmetro 1 mm; 2 mm e 3 mm. No caso das deposições efetuadas para o fabrico dos filmes finos apresentados nesta tese foram utilizados orifícios de 1 mm de diâmetro.

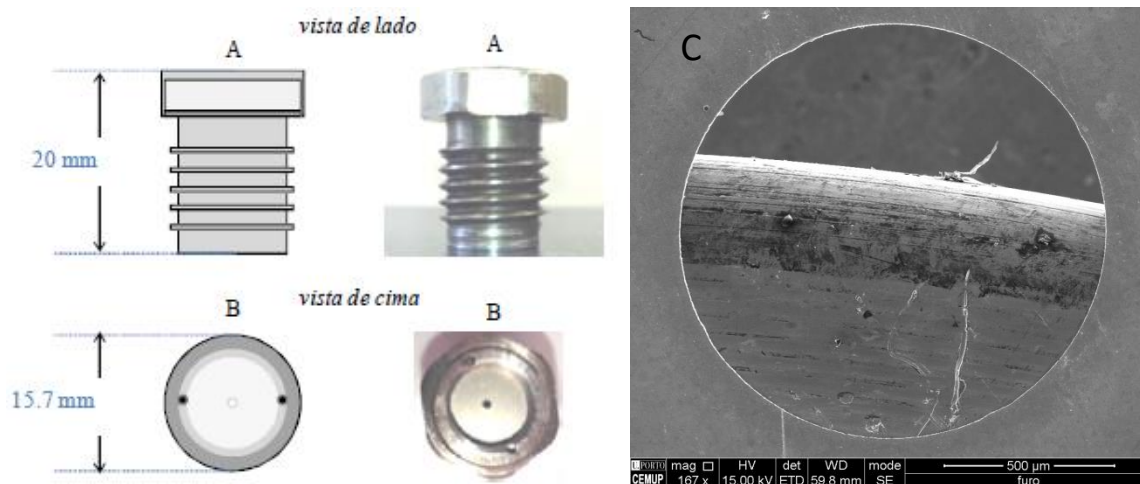


Figura 18. Representação esquemática e imagens da célula de efusão de Knudsen utilizada no sistema ThinFilmVD e imagem de SEM de um dos discos perfurados utilizados para a efusão. **A-** vista de lado; **B-** vista de cima; **C-** Imagem SEM de um dos furos utilizados para a deposição de OSCs e ILs no sistema ThinFilmVD (imagem adaptada de [10])

As células de efusão são submetidas a um tratamento de limpeza com solventes adequados antes de cada uma das experiências de deposição de filmes finos. Periodicamente são também colocadas no sistema sob pressão reduzida e temperaturas elevadas (entre 473 K e 573 K) de forma a remover eventuais impurezas voláteis.

3.2.4. Sistema de Suporte de Substratos

O suporte dos substratos é constituído por um tubo maciço de cobre, aparafusado a um sistema de arrefecimento (apresentado na figura 19) e onde é colocado um adaptador para a colocação dos substratos. Ao longo do desenvolvimento e construção do sistema ThinFilmVD, chegou-se à conclusão que a distância dos fornos ao suporte do substrato era demasiado grande, tendo sido construído um tubo oco de cobre que foi colocado sobre o tubo inicial, diminuindo assim essa distância. A temperatura dos substratos (placas de vidro revestidas a ITO) pode ser controlada pelo sistema de refrigeração que está ligado à parte superior da câmara de vácuo e consiste na passagem de um fluido (mistura de etilenoglicol-água) por um tubo de aço-inoxidável em serpentina.

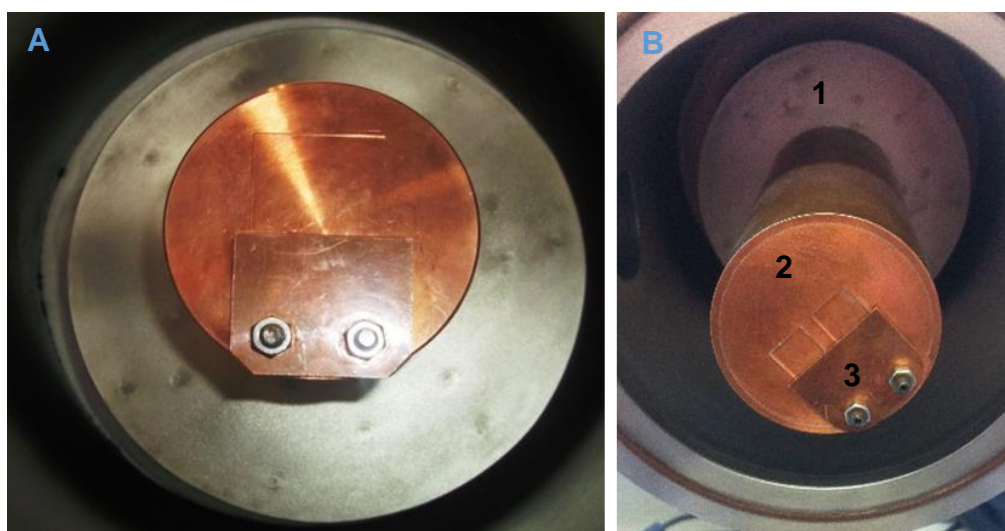


Figura 19. Imagem do sistema de suporte de substratos. **A-** sistema de suporte com o tubo de cobre inicial; **B-** sistema de suporte com a extensão com tubo oco de cobre. (1- sistema de refrigeração de substratos; 2- tubo de cobre; 3- placa de suporte para os substratos) (imagem adaptada de [10]).

3.3. Deposição de filmes finos de OSCs e ILs utilizando o sistema ThinFilmVD

Apesar de o sistema ThinFilmVD permitir conciliar a determinação de pressões de vapor de compostos pelo método de efusão de Knudsen com a deposição de filmes finos, as pressões de vapor dos compostos em estudo não foram determinadas neste trabalho, tendo sido já determinadas para alguns compostos por outros elementos do grupo de investigação. [10,26]

O procedimento experimental para a deposição de filmes finos é análogo ao método de efusão de Knudsen. Inicialmente, procede-se à limpeza dos componentes do sistema, incluindo a câmara de vácuo, a *trap* metálica para N₂ líquido, os fornos e as células de Knudsen, utilizando para este efeito acetona e/ou diclorometano. Depois das células de Knudsen estarem limpas, é colocada uma pequena quantidade do composto a depositar no seu interior, prensando o composto para uma maior homogeneização térmica da amostra. De modo a melhorar o contacto térmico da célula de Knudsen com o forno, é colocada uma tira de cobre à volta da célula, e esta é enroscada no forno. A câmara é fechada, colocando um *o-ring* entre o topo e a base e é ligado o sistema de vácuo à câmara, constituído por uma bomba difusora tendo como suporte uma bomba rotativa acoplada. Após garantir que a bomba difusora está pronta a ser aberta para o sistema, os fornos são programados para a temperatura às quais os compostos apresentam uma pressão de vapor aproximada a 0,1 Pa. Quando os fornos atingem a temperatura pretendida é aberta a válvula da bomba difusora, evacuando a câmara até serem obtidas pressões de aproximadamente 10⁻⁶ mbar (10⁻⁴ Pa), de modo a que o composto sublime/vaporize e condense depois no substrato colocado acima, formando um nanofilme.

Para a formação de filmes em multicamada é necessário que nos fornos sejam colocados diferentes compostos, podendo este sistema criar filmes com quatro multicamadas diferentes. Inicialmente é apenas ligado o forno que contem o primeiro composto a ser depositado. Após ser criado o primeiro filme, o forno é desligado deixando a temperatura estabilizar e ligado o forno com o composto a ser depositado na segunda camada. Este procedimento mantém-se para outros compostos a depositar nos outros fornos. Para remover as placas de ITO do suporte de substratos, são utilizadas pinças e luvas. O filme fabricado é colocado num frasco de vidro opaco, que foi previamente purgado

com N_2 , de modo a que o filme fique numa atmosfera inerte. Os frascos são então guardados num exsiccador.

Nesta tese, foram variadas algumas das condições de deposição, nomeadamente o tempo de deposição, a temperatura dos fornos, e a ordem de deposição dos compostos (obtendo-se um material híbrido no caso de uma deposição simultânea ou um material compósito no caso de uma deposição sequencial). Foram fabricados filmes finos de complexos derivados da 8-hidroxiquinolina e de líquidos iônicos, depositados em placas de vidro revestidas a ITO, que foram previamente lavadas e cortadas com um disco de diamante.

3.3.1. Limpeza dos substratos

Os filmes finos de OSCs foram depositados em placas de vidro revestidas com um nanofilme de ITO. As placas de ITO necessitam de um tratamento prévio de limpeza que não se baseia só na sua passagem por um solvente específico.^[10] Para prevenir e garantir que as placas apresentem o máximo de limpeza possível, para que a deposição posterior seja o mais perfeita e a espessura do composto depositado seja o mais uniforme possível, foram efetuadas diversas tarefas para a limpeza de cada uma das placas de ITO. As placas de ITO foram colocadas em banho ultrassónico, durante 30 minutos para cada um dos solventes: acetona, etanol e diclorometano. Após a limpeza, as placas são passadas por N_2 , e no fim, são recolhidas e colocadas na estufa para secagem.

Após a limpeza os substratos foram colocados em frascos de vidro, para o seu manuseamento posterior aquando das deposições de filmes finos. A topografia obtida por microscopia eletrónica de varrimento das placas de vidro revestidas a ITO é apresentada na figura 20.

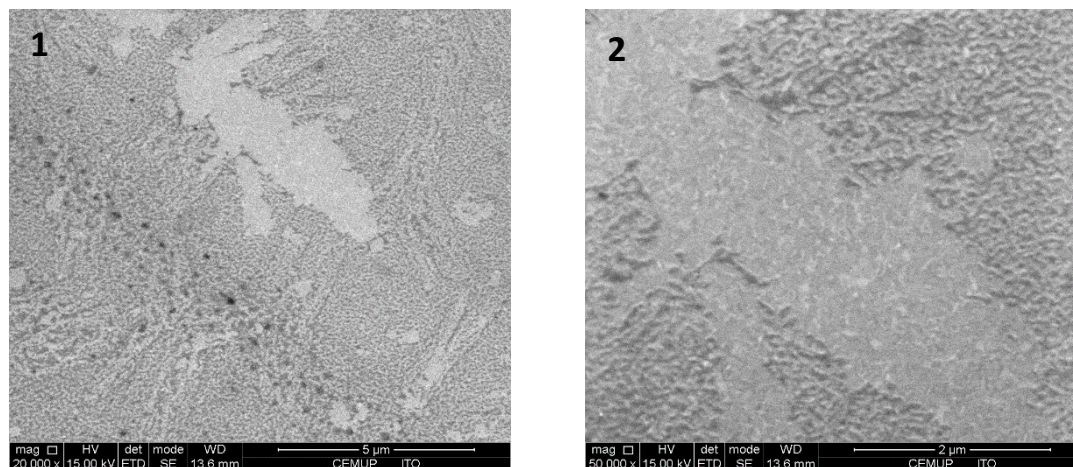


Figura 20. Topografia da morfologia de placas de vidro revestidas a ITO: **1.** Morfologia da camada de ITO sob vidro (20000x) **2.** Morfologia da camada de ITO sob vidro (50000x).

As placas de vidro revestidas a ITO apresentam uma camada contínua de ITO contudo, devido à heterogeneidade desta camada, notam-se diferenças de contraste na análise por SEM, o que está relacionado com a espessura de ITO em várias zonas da placa (zona mais clara na imagem 1 da figura 20 evidencia uma zona mais fina da camada de ITO). Estas mesmas imperfeições irão influenciar as diversas deposições dos complexos metálicos sintetizados e de ILs, e a sua influência será descrita no capítulo 5.

4. Resultados obtidos, análise e discussão

| | |
|---|----|
| 4. Resultados obtidos, análise e discussão | 51 |
| 4.1. Considerações gerais | 53 |
| 4.2 Análise estrutural de materiais semicondutores orgânicos (OSCs) | 54 |
| derivados da 8-hidroxiquinolina | |
| 4.2.1. Propriedades moleculares dos complexos MQ3 | 56 |
| 4.2.1.1 Análise espectroscópica de UV-Vis, FTIR e fluorescência | 56 |
| 4.2.1.2. Estudo de RMN de ^1H e ^{13}C em solução e RMN de ^{13}C de estado sólido | 64 |
| 4.2.1.3. Estudo de espectrometria de massa | 78 |
| 4.2.2. Estudo morfológico de filmes finos por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) | 82 |

4.1. Considerações gerais

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente relativos à análise estrutural e espectroscópica de OSCs derivados da 8-hidroxiquinolina. Serão discutidos os resultados de UV-Vis, FTIR, RMN de ^1H e ^{13}C em solução e RMN de estado sólido, espectroscopia de fluorescência, e espectrometria de massa.

Foram fabricados filmes finos de OSCs derivados da 8-hidroxiquinolina e de ILS, e as suas morfologias estudadas por microscopia eletrônica de varrimento, cujas imagens serão apresentadas neste capítulo. Esta técnica permitiu determinar a espessura dos filmes finos fabricados avaliar a morfologia que os diferentes OSCs e ILS apresentam sob a forma de filmes finos e determinar a eficiência da deposição em si.

4.2 Análise estrutural de materiais semicondutores orgânicos (OSCs) derivados da 8-hidroxiquinolina

Os materiais semicondutores orgânicos derivados da 8-hidroxiquinolina pertencem a uma classe de compostos muito importante e utilizada na construção de OLEDs, nomeadamente como componentes da camada eletroluminescente e na camada transportadora de eletrões. Habitualmente abreviados por MQ_3 (M = metal; Q = 8-hidroxiquinolina), estes compostos são complexos metálicos onde um metal trivalente é conjugado a três ligandos bidentados de 8-hidroxiquinolina. Para esta tese foram sintetizados oito derivados MQ_3 da 8-hidroxiquinolina, sendo quatro complexos metálicos de alumínio e os outros quatro complexos metálicos de índio, já esquematizados na tabela 3, no capítulo 2.1.1. Foram também estudados dois complexos metálicos MQ_3 não substituídos, o tris-8-hidroxiquinolinato de alumínio (AlQ_3) e o tris-8-hidroxiquinolinato de índio (InQ_3).

Os complexos derivados da 8-HQ apresentam dois tipos de conformações: meridional (*mer*-) e facial (*fac*-), esquematizados na figura 21. Os resultados experimentais prévios revelam que AlQ_3 pode apresentar vários polimorfos, podendo estes adotar a conformação *mer*- ou *fac*-. A conformação *mer*- é a conformação atualmente considerada a mais estável à temperatura ambiente para este complexo. A conformação *mer*- pertence ao grupo de simetria C_1 , enquanto a conformação *fac*- apresenta um eixo de rotação C_3 pertencendo assim ao grupo de simetria C_3 . Estes fenómenos de isomerização são fatores importantes no que respeita ao estudo do comportamento de dispositivos eletrónicos que utilizem estes complexos, havendo diferenças na cor emitida: *mer*- AlQ_3 emite uma cor azul e *fac*- AlQ_3 emite uma cor verde. [33-35]

Utilizando cálculos computacionais de química quântica, é possível afirmar que a conformação que apresentaria maior estabilidade à temperatura ambiente seria a conformação *mer*-, sendo observada uma transição reversível *mer*-/*fac* quando AlQ_3 é sujeito a temperaturas mais elevadas ($T > 650$ K). [39-40]. O InQ_3 apresenta um caso mais curioso, apresentando à temperatura ambiente a conformação *fac*-, contrariando os resultados dos cálculos computacionais que preveem a conformação *mer*- como a mais estável. [41]

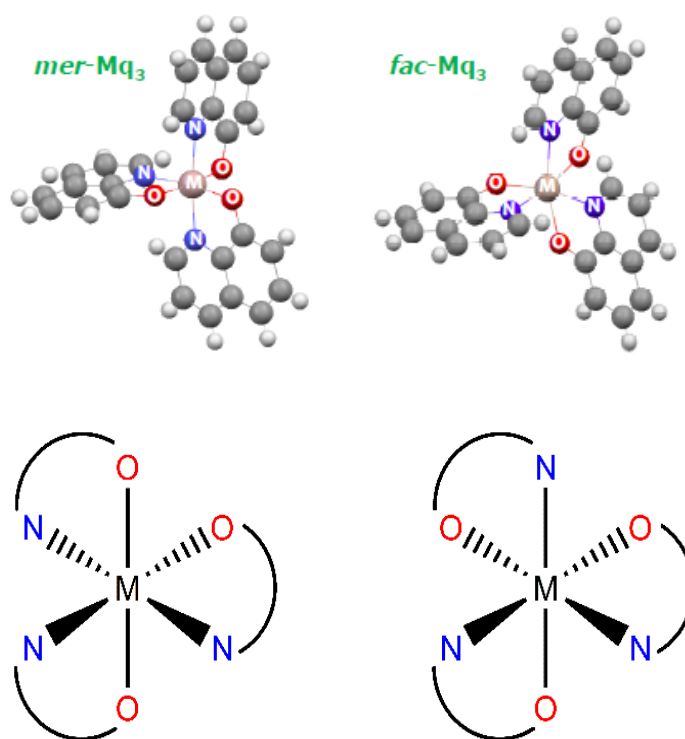


Figura 21. Configuração estrutural das conformações meridional (*mer*-) e facial (*fac*-) de tris-8-hidroxiquinolato de M(III): *mer*-MQ₃ e *fac*-MQ₃; M = Al, In

4.2.1 Propriedades moleculares dos complexos MQ₃

4.2.1.1. Análise espectroscópica de UV-Vis, FTIR e fluorescência

A análise espectroscópica de UV-Vis da 8-hidroxiquinolina e dos complexos metálicos sintetizados revelou-se importante para determinar a intensidade máxima de absorção de radiação e o valor do comprimento de onda a que essa ocorre. Quando se pretende comparar um estudo de UV-Vis para diferentes compostos, devemos ter em atenção as diferentes concentrações das soluções preparadas, sendo importante remover esse efeito da concentração, aplicando a lei de Lambert-Beer. Esta lei é traduzida pela equação $A = \varepsilon \times b \times c$, onde A representa a absorvância observada, ε é a absortividade molar, b representa o percurso ótico, normalmente 1 cm e c é a concentração da amostra a ser analisada. Este estudo permitiu identificar as diferenças que os complexos MQ₃ apresentavam entre si, ao ser modificado o metal, e ao serem adicionados diferentes substituintes à 8-Hq. A figura 22 apresenta o espectro de UV-Vis obtido para a 8-HQ, para o AlQ₃ e para o InQ₃.

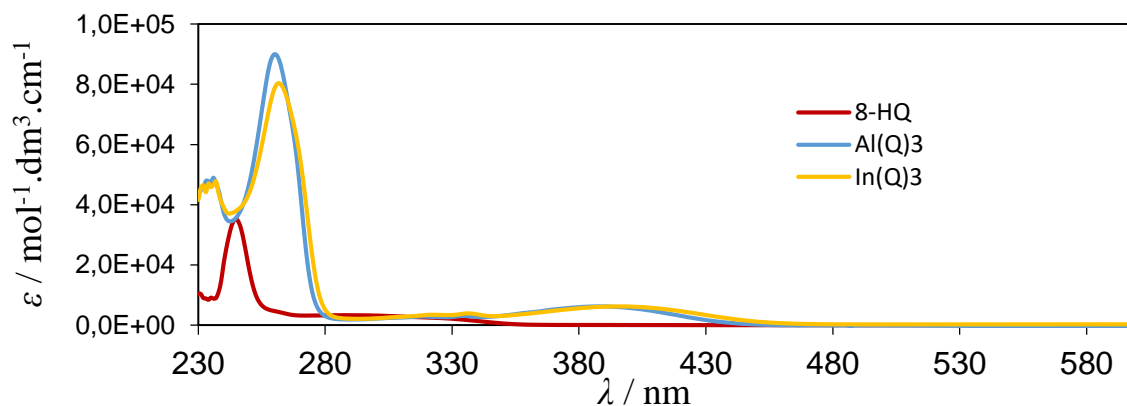


Figura 22. Caracterização estrutural por UV-vis de 8-HQ, AlQ₃ e InQ₃ em etanol, a 298 K.

Os espectros de UV-vis dos complexos metálicos de Al e In não apresentam grandes diferenças entre si. São observados picos de absorvância para o AlQ₃ a 260 e 387nm e para o InQ₃ observam-se picos a 261 e 394 nm. O primeiro pico, a 260 e 261 nm respetivamente, está relacionado com uma transição eletrónica de uma orbital p do respetivo elemento metálico para a orbital LUMO da hidroxiquinolina ($p \rightarrow \pi^*$). O segundo pico reflete transições eletrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorrem com a excitação do estado fundamental.

Foram também obtidos os espectros UV-Vis dos OSCs sintetizados, sendo apresentados na figura 23, OSCs com alumínio como metal e na figura 24 com índio. Estes compostos apresentam também 2 picos de absorção, como no caso dos complexos metálicos onde sem substituintes.

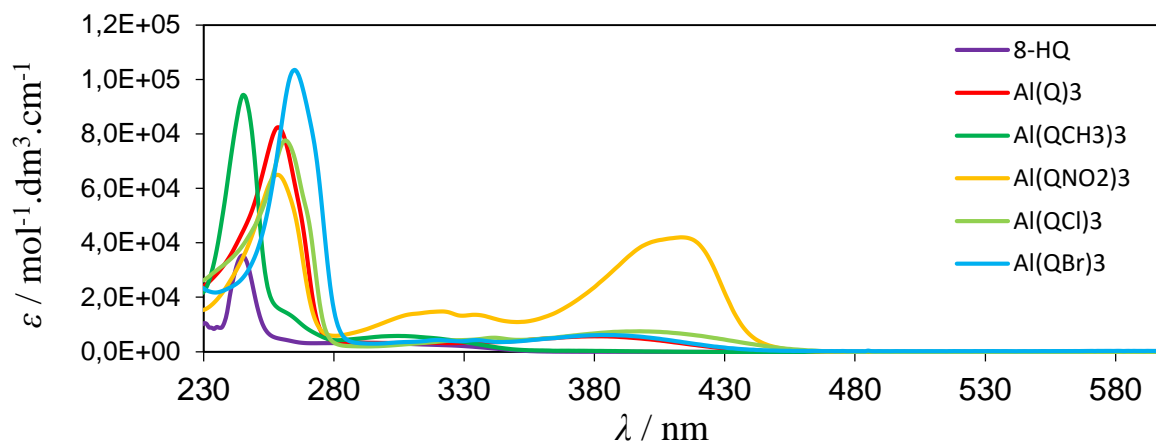


Figura 23. Caracterização estrutural por UV-vis de OSCs derivados da 8-hidroxiquinolina, tendo o alumínio como elemento metálico InQ_3 em etanol, a 298 K.

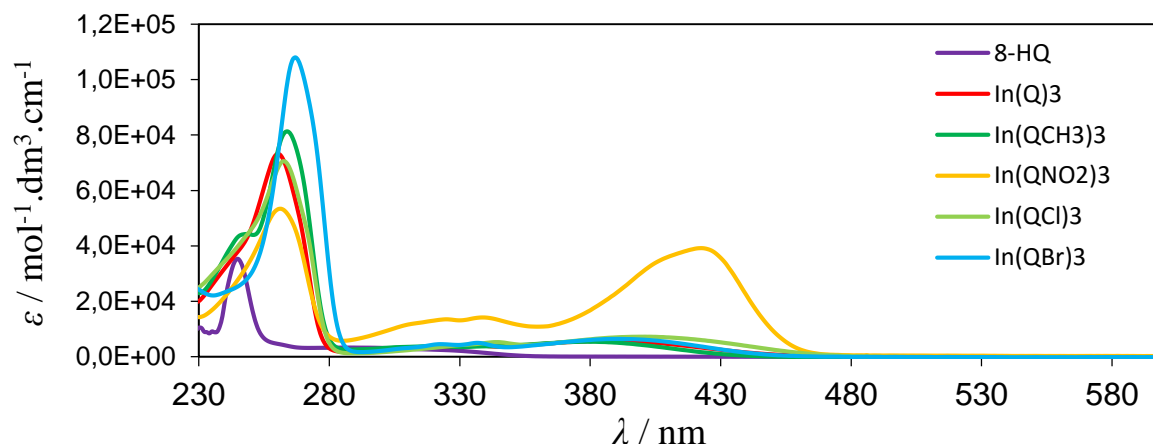


Figura 24. Caracterização estrutural por UV-vis de OSCs derivados da 8-hidroxiquinolina, tendo índio como elemento metálico em etanol, a 298 K.

Os complexos sintetizados onde o grupo CH_3 é substituinte apresentam um pico de absorção na mesma zona que a 8-hidroxiquinolina ($\lambda=245$ nm), e comparando este resultado com outras técnicas de espectroscopia em fase sólida (FTIR e RMN de estado sólido, onde não é visível a existência de ligando livre) pode-se concluir que ocorre descomplexação total no caso do $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ e parcial para o $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$ em solução,

considerando a concentração (aproximadamente $10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$) usada na experiência, o que pode ser visto com maior clareza na figura 25. É observado também um grande desvio hipercrômico e batocrômico nos complexos com o grupo NO_2 , como evidenciado na figura 26, o que pode estar relacionado com as características deste grupo como forte grupo atrator de elétrons por efeito mesomérico, promovendo uma maior conjugação eletrônica por todo o complexo metálico. O método de UV-Vis não é o mais adequado para distinguir entre as diferentes conformações *mer/fac*- adotadas pelos complexos em solução.

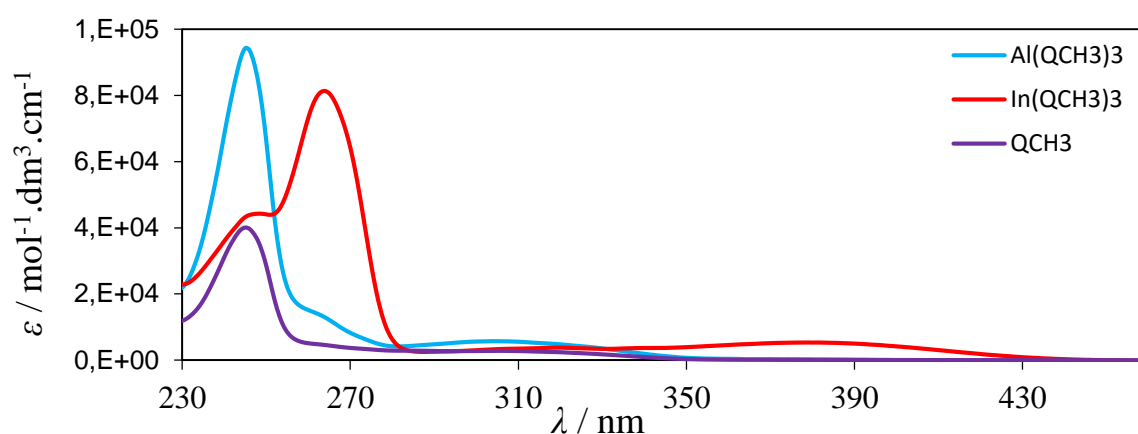


Figura 25. Caracterização estrutural por UV-vis de complexos metálicos derivados da 8-hidroxiquinolina com o grupo metilo como substituinte, evidenciando a descomplexação total e parcial nos complexos metálicos de alumínio e índio respectivamente.

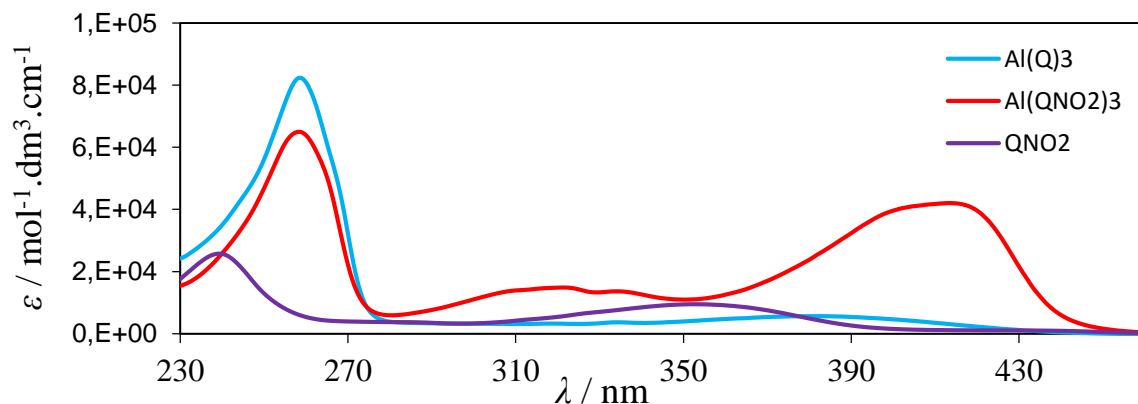


Figura 26. Caracterização estrutural por UV-vis de complexos metálicos derivados da 8-hidroxi-2-nitroquinolina com o grupo nitro como substituinte, evidenciando o desvio hipercrômico e batocrômico quando comparado com AlQ_3 e o próprio ligando.

Foi realizado um estudo do equilíbrio de complexação para o composto $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$, visto ter sido observada uma descomplexação parcial durante o estudo de UV-vis. Foram preparadas várias soluções com concentrações diversas, descritas na tabela 8 e cujo espectro de UV-vis é apresentado na figura 27. Este estudo mostra um aumento da concentração relativa de complexo, para concentrações mais elevadas, o que comprova a existência do referido equilíbrio. Contudo não é possível afirmar o número total de espécies em equilíbrio na solução (pode existir um equilíbrio de InQ_3 , InQ_2^+ , InQ^{2+} , In^{3+}). Deve ser feito um estudo mais aprofundado sobre este equilíbrio, de modo a determinar quais as espécies presentes em solução.

Tabela 8. Resultados de concentrações obtidas para o estudo de complexação para o $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$ (volume de 50.0ml)

| Experiência | $m(\text{exp}) / \text{mg}$ | $[\text{MQ}_3] / 10 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$ |
|-------------|-----------------------------|---|
| A | 0.0676 | 2.29 |
| B | 0.1355 | 4.60 |
| C | 0.1801 | 6.11 |
| D | 0,2595 | 8.81 |
| E | 0.3030 | 10.3 |
| F | 0.3528 | 12.0 |
| G | 0.3979 | 13.5 |
| H | 0.4494 | 15.3 |

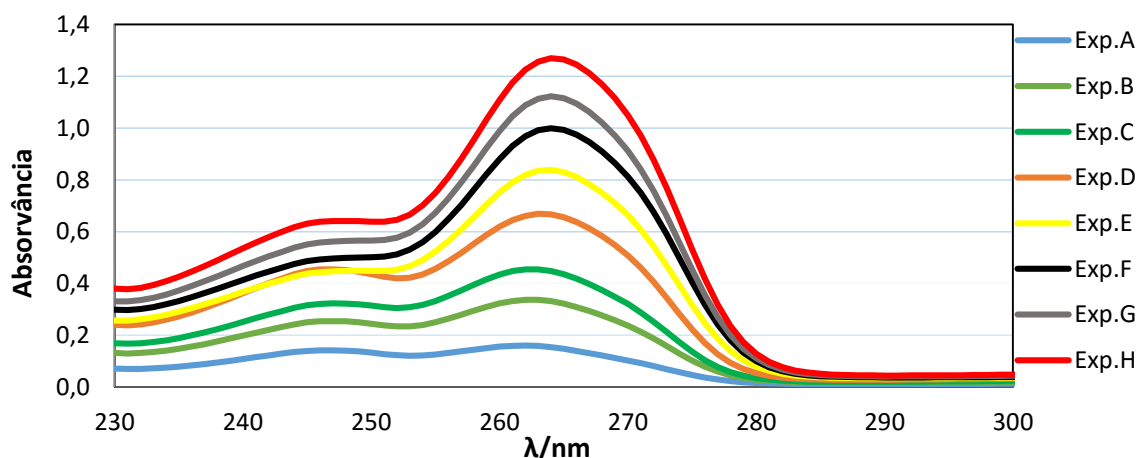


Figura 27. Espectro de UV-Vis obtido para o estudo da complexação de $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$. É de notar o aumento relativo do pico correspondente ao complexo metálico $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$ para maiores concentrações. (A- $2.2910 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$; B- $4.60 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$; C- $6.11 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$; D- $8.81 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$; E- $10.3 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$; F- $12.0 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$; G- $13.5 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$; H- $15.3 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$).

Para estes complexos metálicos foi feito um estudo espectroscópico por FTIR, de modo a identificar a remoção das ligações que complexos derivados da 8-hidroxiquinolina apresentam, nomeadamente o desaparecimento da ligação -OH, e a sua substituição pela ligação do oxigénio ao elemento metálico. A identificação da banda característica referente ao grupo -OH é bastante fácil, tendo um aspeto largo e de baixa intensidade, com um número de onda entre os 3500-3200 cm^{-1} , como visto na figura 28.

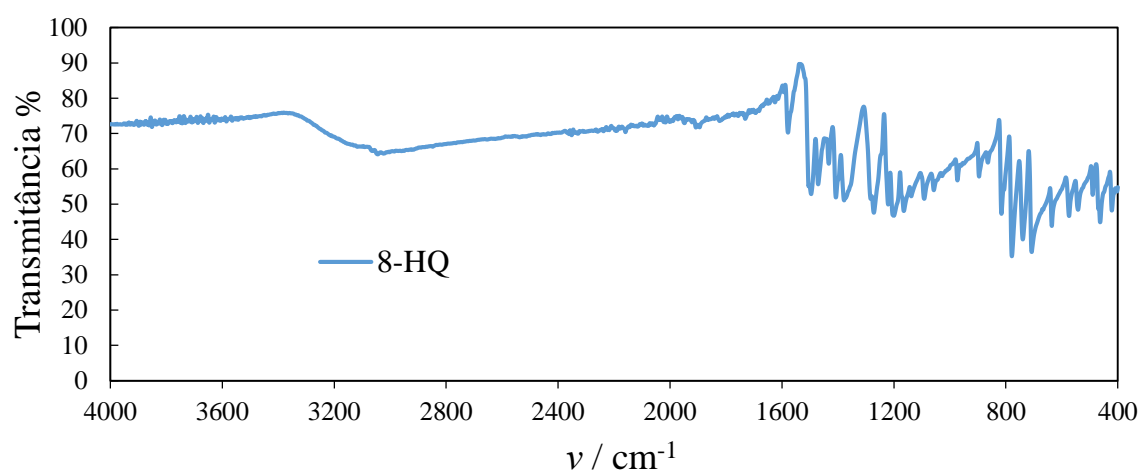


Figura 28. Caracterização estrutural por FTIR da 8-hidroxiquinolina, a 298 K.

Comparando o espectro da 8-hidroxiquinolina com o espectro dos compostos sintetizados é possível afirmar que não existe contaminação significativa do ligando nos compostos, pois o pico referente ao grupo -OH desaparece totalmente. Isto é verificado para todos os complexos sintetizados, sendo apenas aqui apresentados os espectros de AlQ_3 e InQ_3 , na figura 29, comparando-os com o ligando, 8-hidroxiquinolina.

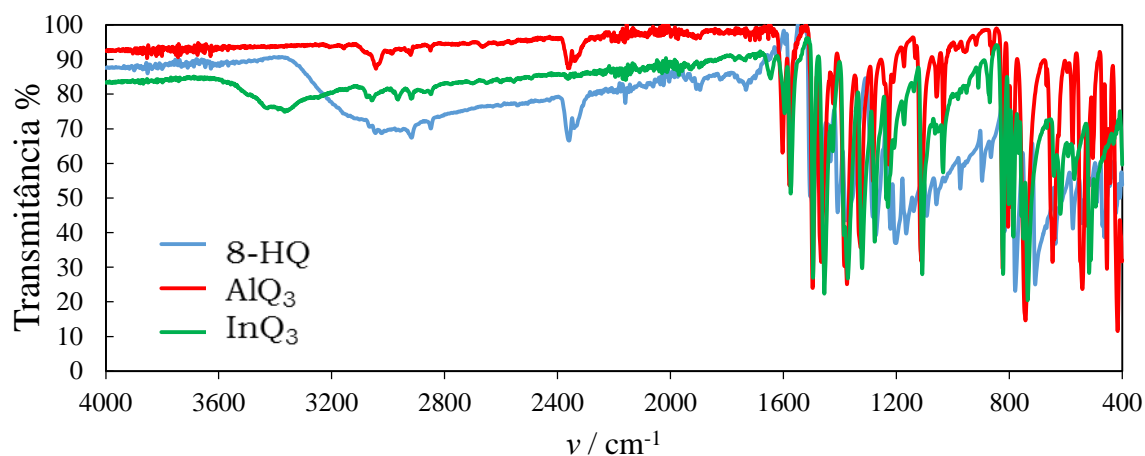


Figura 29. Caracterização estrutural por FTIR da 8-hidroxiquinolina, comparativamente com os complexos metálicos sintetizados de alumínio e índio, a 298K.

Através desta análise espectroscópica, prestando mais atenção à zona entre os 800 e os 400 cm^{-1} , é possível verificar alterações estruturais nestes compostos, alterações estas provavelmente referentes ao isomerismo *mer/fac*. Este efeito é verificado entre todos os compostos de alumínio e índio sintetizados, sendo apresentado na figura 30 o espectro de AlQ_3 e InQ_3 , entre os 800 e os 400 cm^{-1} , onde é possível verificar essas diferenças. Os restantes espectros, evidenciando estas diferenças, encontram-se em anexo (figuras 1 a 12 dos anexos). Este fator sugere a existência de uma diferença estrutural entre todos os complexos de alumínio e índio (considerando o mesmo ligando), que pode ser atribuído ao isomerismo *mer/fac*.

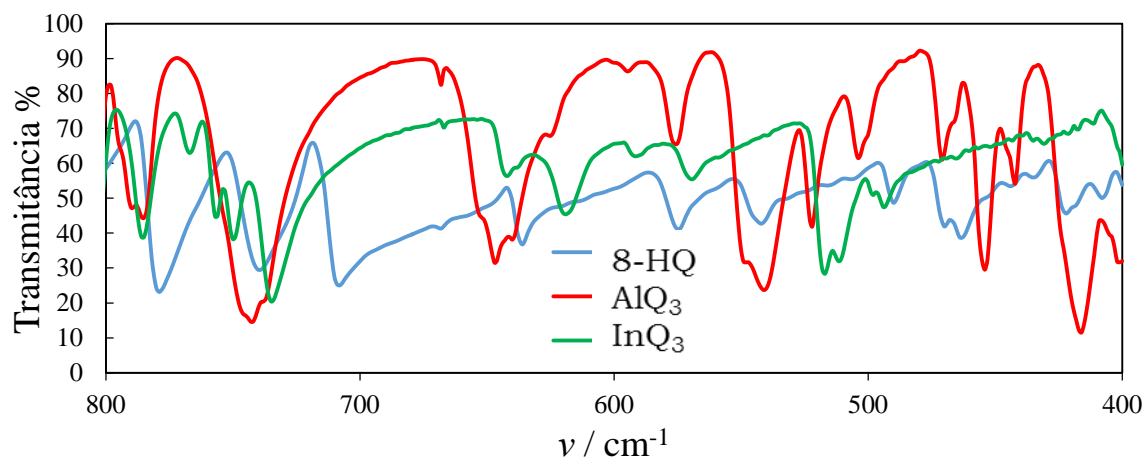


Figura 30. Caracterização estrutural por FTIR entre os 800 e os 400 cm^{-1} da 8-hidroxiquinolina, comparativamente com os complexos metálicos sintetizados de alumínio e índio, a 298 K.

A análise espectroscópica de fluorescência revela uma diminuição da fluorescência apresentada pelos complexos de 8-HQ no estado sólido quando o ligando apresenta um substituinte. Cada uma das amostras dos complexos metálicos foi esmagada e espalhada na célula de análise do aparelho, de modo a cobrir toda a superfície do mesmo. Para ambos os metais, como visto nas figura 31 e 32, o complexo metálico derivado da 8-HQ não substituída apresenta um pico de fluorescência intenso na zona dos 540 nm. Uma vez que o eixo dos yy em fluorescência é dado em unidades arbitrárias, optou-se por não incluir este eixo nos gráficos para uma visualização mais clara. O pico observado a aproximadamente 400 nm é referente à emissão do aparelho.

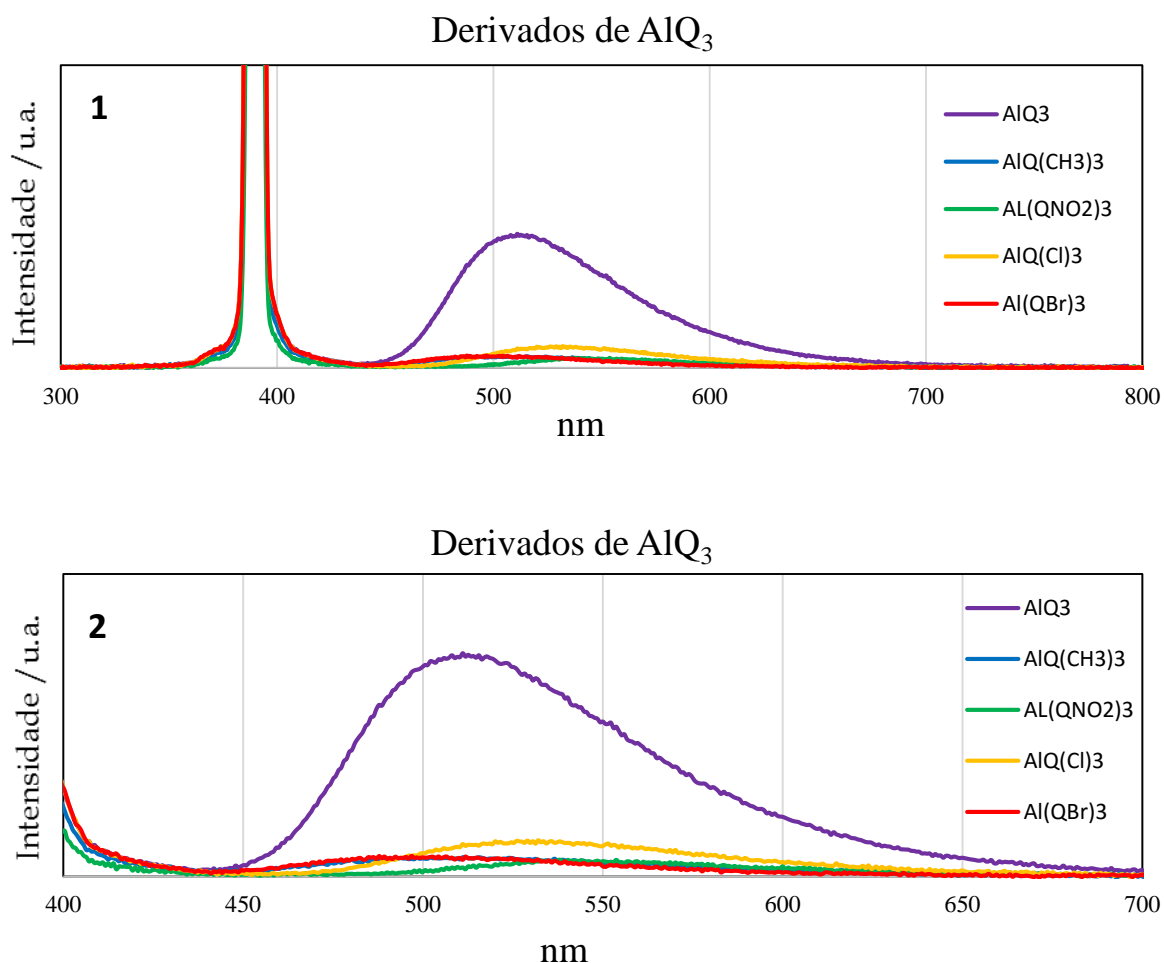


Figura 31. Caracterização espectroscópica de fluorescência dos complexos metálicos derivados da 8-HQ sintetizados utilizando alumínio como metal. Em 1 é apresentado o espectro de 300 a 800 nm e em 2 o espectro de 400 a 700 nm.

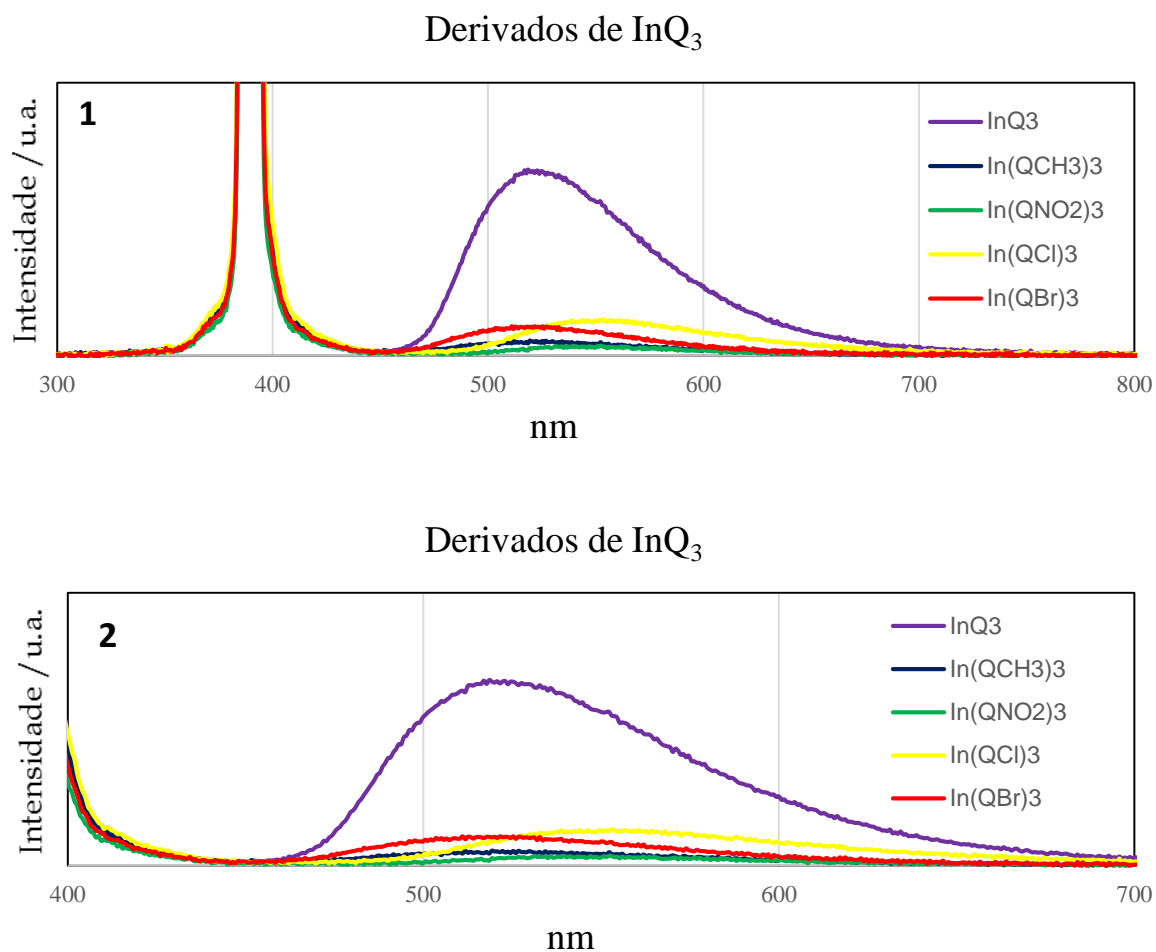


Figura 32. Caracterização espectroscópica de fluorescência dos complexos metálicos derivados da 8-HQ sintetizados utilizando índio como metal. Em 1 é apresentado o espectro de 300 a 800 nm e em 2 o espectro de 400 a 700 nm.

A análise por espectroscopia de fluorescência permite concluir que a presença de grupos substituintes no ligando 8-HQ diminui bastante a fluorescência destes complexos metálicos, no estado sólido. Apesar disto, não é possível apontar para um aumento ou diminuição da fluorescência dos complexos metálicos estudados, quando sobre a forma de filme fino. Uma das razões que pode contribuir para esta queda acentuada na fluorescência nos complexos substituídos é a maior flexibilidade molecular que a presença de um substituinte proporciona, encorajando assim relaxamentos não radiativos.

4.2.1.2. Estudo de RMN de ^1H e ^{13}C em solução e RMN de ^{13}C de estado sólido

Através da análise dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C em solução e RMN de ^{13}C de estado sólido foi possível obter informação acerca de quais das conformações adotadas pelos complexos estudados. Esta técnica permitiu identificar a preferência pela conformação meridional nos complexos de alumínio e a conformação facial nos complexos de índio à temperatura ambiente. Foi possível avaliar a pureza de cada um dos complexos estudados, sendo apresentados os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C em solução de cada um dos complexos sintetizados com os dois metais. Começa-se por apresentar o espectro de RMN de ^1H em solução dos complexos metálicos de AlQ_3 , GaQ_3 , InQ_3 e da 8-hidroxiquinolina. Este estudo preliminar serviu para identificar a conformação meridional do AlQ_3 e GaQ_3 e conformação facial do InQ_3 . Na figura 33 é possível notar a diferença que as conformações *mer*- e *fac*- originam no espectro. Os complexos que apresentam a conformação facial apresentam uma estrutura mais simétrica e menos picos no espectro de RMN, originando um espectro mais simples devido à existência de três prótons equivalentes. Na conformação meridional, menos simétrica, existem apenas dois prótons semelhantes e um diferente, originando um espectro mais confuso e menos bem definido.^[10, 39] São apresentados em anexo (figuras 13 a 25) dos espectros individuais de RMN de ^1H e ^{13}C em solução de cada complexo metálico.

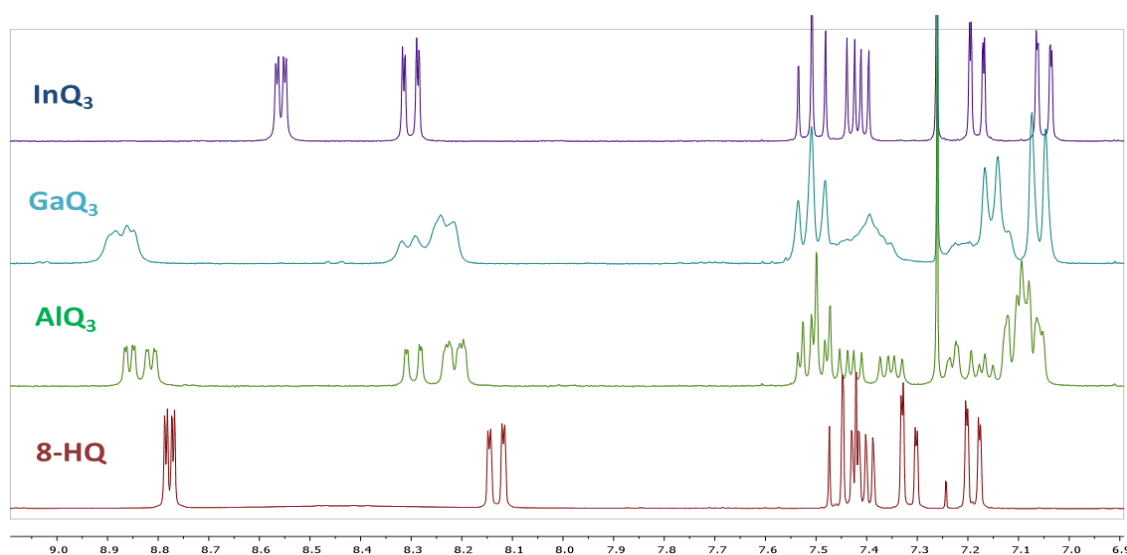


Figura 33. Espectros de RMN de ^1H em solução para AlQ_3 , InQ_3 , GaQ_3 e a 8-HQ, evidenciando a diferença de picos quando os compostos estudados apresentam diferentes conformações

Na figura 34 é apresentado o espectro de RMN de ^1H em solução para o ligando QCH_3 , o $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ e o $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$. No espectro da figura 34, comparando os 3 compostos estudados é observado para o $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ a existência de picos semelhantes aos observados no ligando QCH_3 , o que suporta o observado anteriormente por UV-Vis, relativamente à descomplexação deste complexo metálico em solução. É também possível ver a conformação facial no complexo de índio, visto o espectro apenas discriminar cinco tipos de prótons (os cinco de cada ligando).

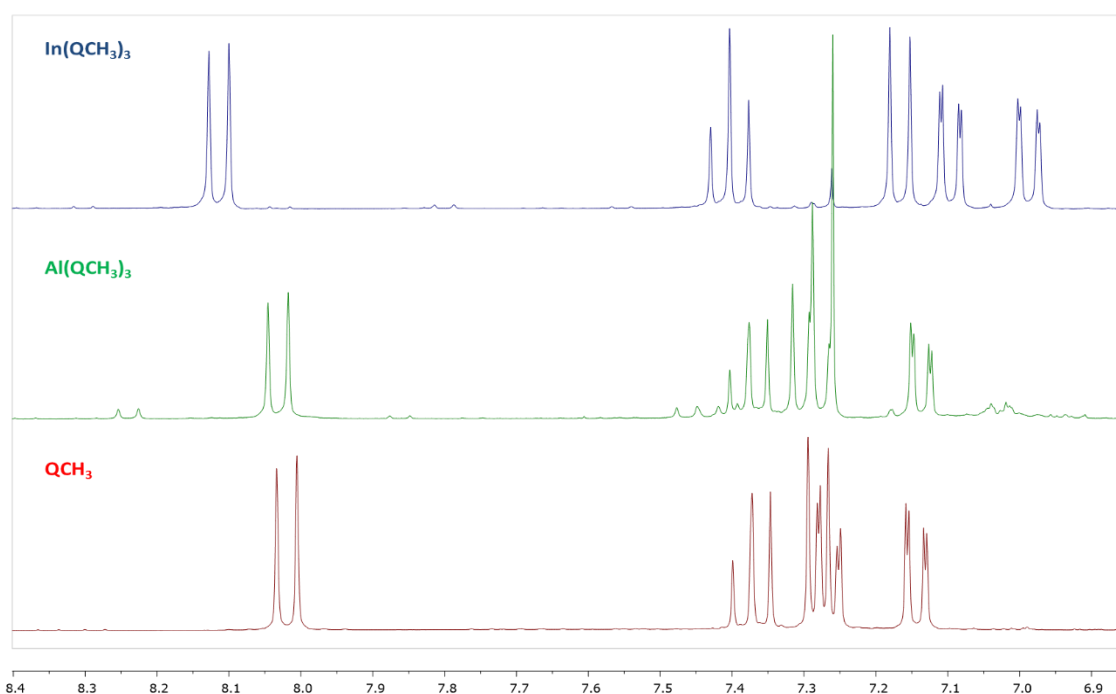


Figura 34. Espectros de RMN de ^1H QCH_3 , o $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ e o $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$, onde é possível verificar a descomplexação em solução do $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ e o espectro mais simples do $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$ que evidencia a conformação facial adotada por este complexo.

Nos restantes complexos derivados da 8-hidroxiquinolina são observadas as mesmas diferenças que nas figuras anteriores, confirmando assim a conformação meridional para os complexos de alumínio e facial para os complexos de índio. São apresentados os espectros de RMN de ^1H em solução dos diversos complexos sintetizados, comparando-os com os respectivos ligandos isolados. Na figura 35 é apresentado o espectro obtido para QNO_2 , $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$ e $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$. Para o complexo com alumínio é possível ver picos relativos ao ligando, indicando que existem algumas impurezas do ligando neste complexo, embora em muita pequena quantidade.

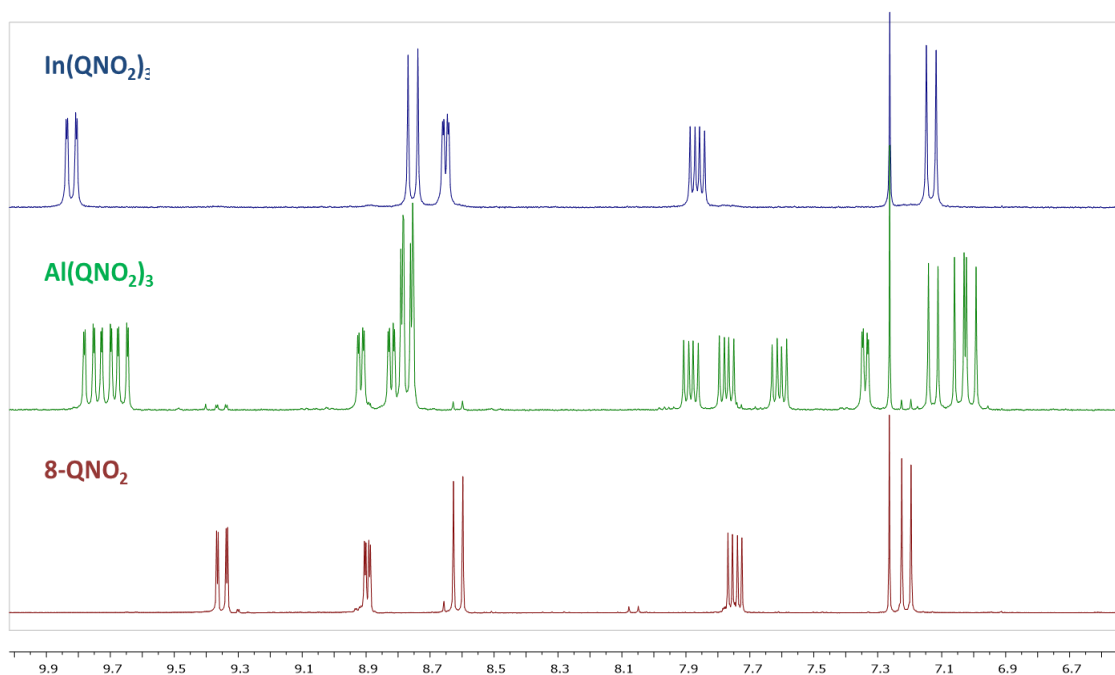


Figura 35. Espectros de RMN de ^1H em solução para QNO_2 , o $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$ e o $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$. É evidenciada a maior simplicidade do espectro de $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$, característico da conformação facial para estes complexos metálicos.

Para o complexo $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$ o espectro de RMN de ^1H em solução apresenta mais picos do que o esperado para os outros complexos de conformação meridional (os três ligandos não são magneticamente semelhantes). Este efeito pode ocorrer devido à presença do grupo $-\text{NO}_2$, que acentua as diferenças dos desvios químicos entre os três ligandos, tornando-os magneticamente não equivalentes (na realidade todos os três ligandos nos complexos *mer*- são espacialmente distintos, embora dois deles sejam muito semelhantes e produzam os mesmos sinais de ressonância na maioria dos complexos *mer*-estudados).

Os complexos sintetizados com o elemento Cl revelam-se claros na interpretação dos espectros de RMN de ^1H em solução, sendo possível identificar facilmente as diferenças originadas pelas conformações adotadas por estes. Não são vistos sinais de impurezas de ligando os complexos sintetizados e são identificadas as conformações meridional para o complexo com alumínio e a conformação facial para o complexo com índio. Estes espectros encontram-se na figura 36.

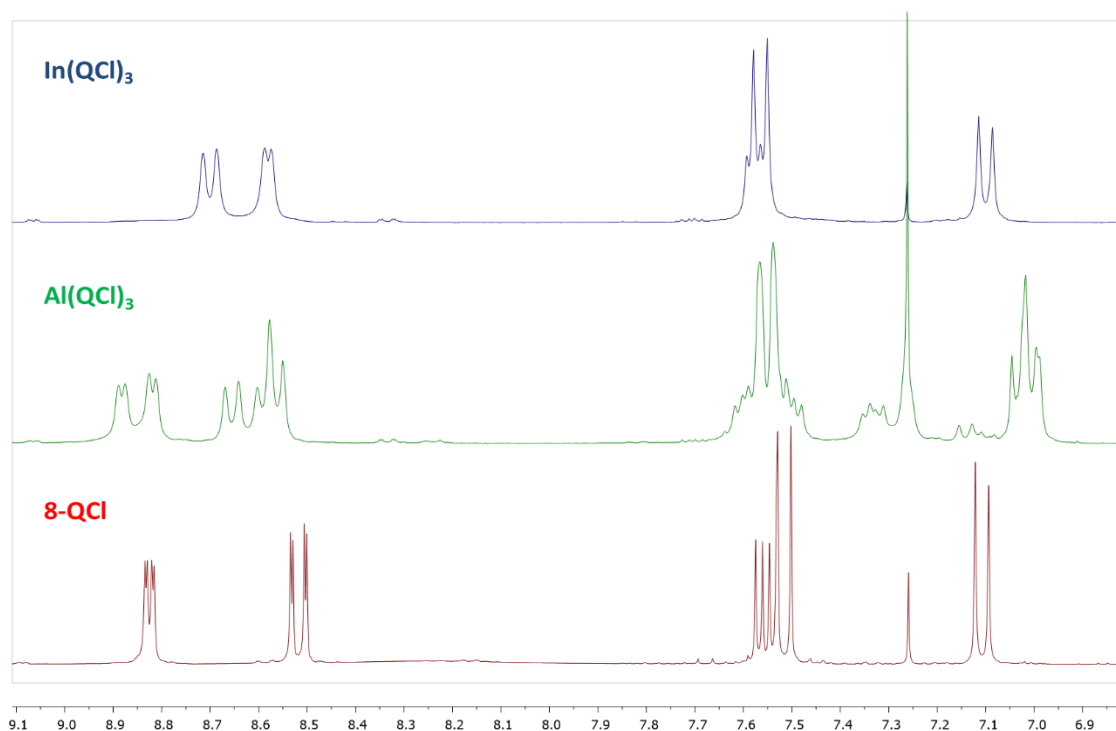


Figura 36. Espectros de RMN de ^1H em solução de QCl , $\text{Al}(\text{QCl})_3$ e $\text{In}(\text{QCl})_3$. É verificada a maior simplicidade do espectro para $\text{In}(\text{QCl})_3$, coerente com a conformação facial adotada por complexos derivados da 8-HQ com este metal.

Para os complexos sintetizados a partir do derivado da 8-HQ com o elemento bromo como substituinte, não foi obtida uma solubilização suficiente de $\text{Al}(\text{QBr})_3$ em CDCl_3 , não sendo possível apresentar o seu espectro. O espectro de $\text{In}(\text{QBr})_3$ apresenta bastante ruído, visto ser muito pouco solúvel. Apesar disto, é possível ver um espectro bastante semelhante aos outros espectros de complexos com índio, relativamente ao desvio químico dos picos relativos a cada próton, existindo mais uma vez a conformação facial.

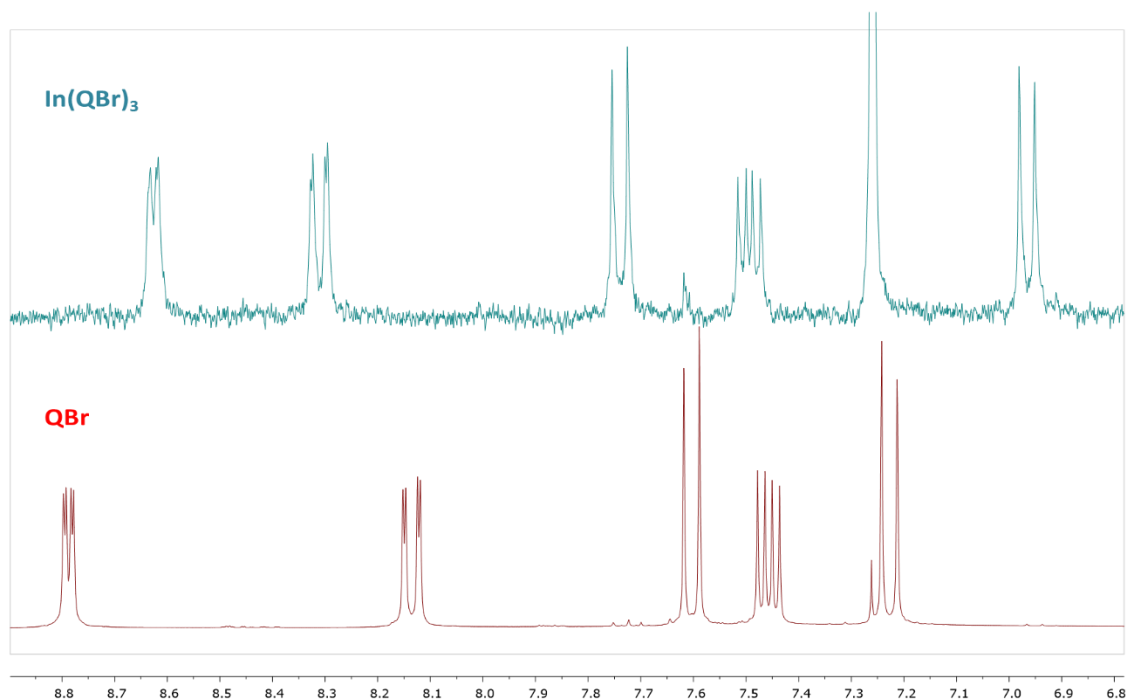


Figura 37. Espectros de RMN de ^1H em solução para QBr e $\text{In}(\text{QBr})_3$. É evidenciada a simplicidade do espectro de $\text{In}(\text{QBr})_3$, característico da conformação facial para estes complexos metálicos.

Em seguida, nas figuras 39 e 40, são apresentados os espectros de RMN de ^1H em solução dos complexos sintetizados, excetuando $\text{Al}(\text{QBr})_3$ visto não ter sido possível solubilizar este composto em CDCl_3 . São também identificados cada um dos prótons relativos aos complexos sintetizados, seguindo a ordem esquematizada na figura 38.

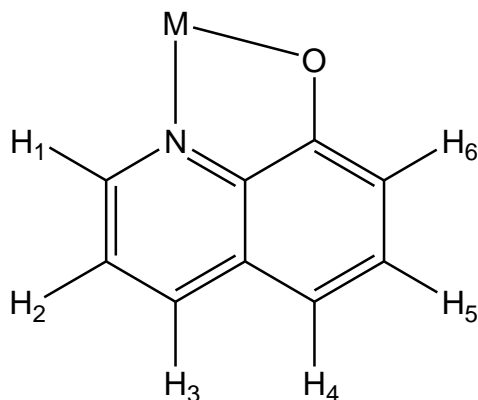


Figura 38. Estrutura genérica e identificação dos prótons para um complexo derivado de 8-HQ.

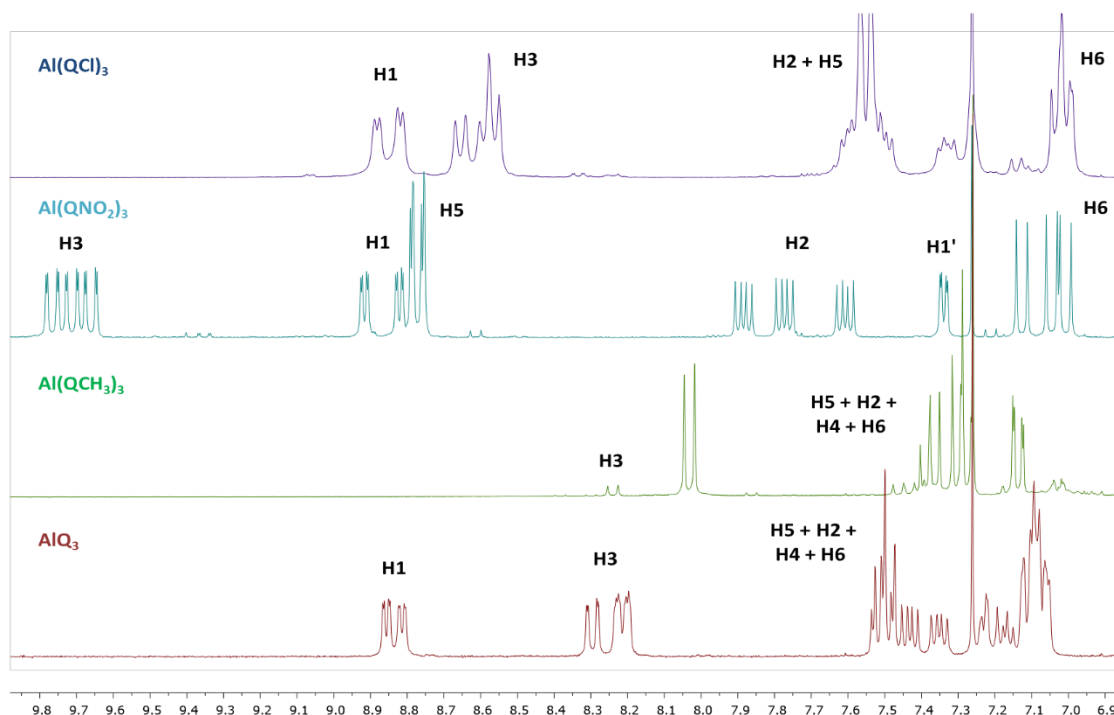


Figura 39. Correspondência dos prótons de cada um dos complexos com alumínio como metal ao seu pico respetivo no espectro de RMN de ^1H em solução.

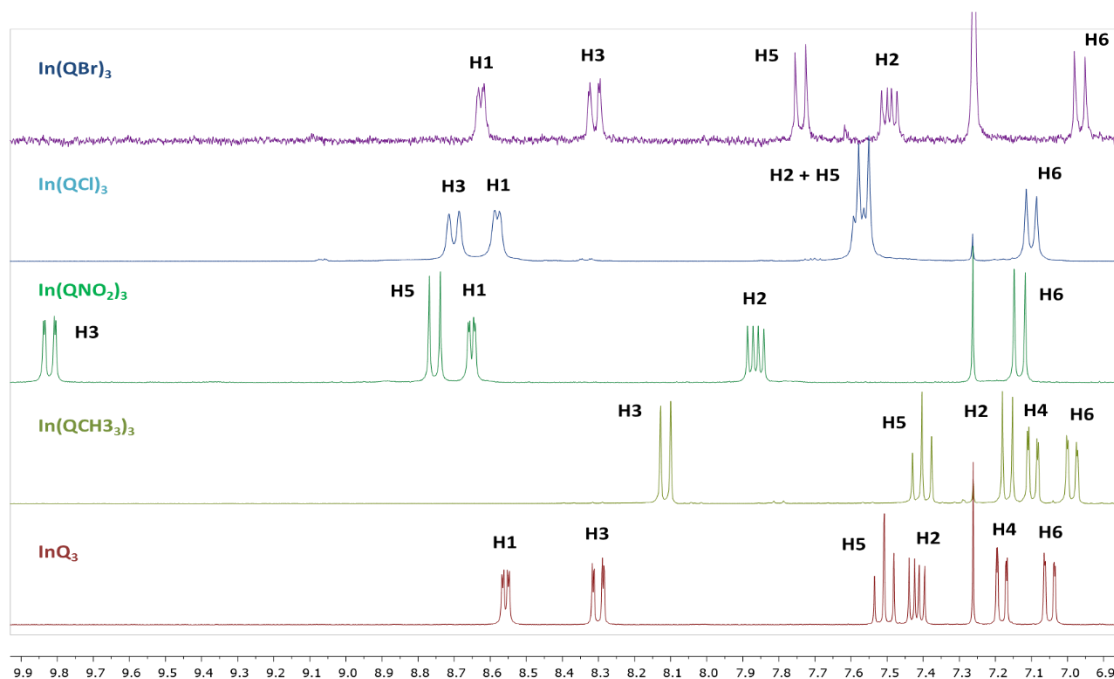


Figura 40. Correspondência dos prótons de cada um dos complexos com índio como metal ao seu pico respectivo no espectro de RMN de ^1H em solução.

Comparando cada um dos espectros de RMN de ^1H em solução, é mais fácil perceber as diferenças associadas pelas diferentes conformações que estes complexos podem adotar. Para os complexos metálicos de alumínio, os espectros apresentam um maior número de picos, indicando um maior número de prótons não equivalentes, o que é consistente com a preferência para adotar uma conformação meridional. No caso dos complexos com índio, os espectros de RMN de ^1H em solução apresentam-se mais simples, apresentando mais prótons magneticamente equivalentes, relacionados com a conformação facial preferencialmente adotada por estes complexos. Adicionalmente, esta técnica permitiu aferir a elevada pureza dos complexos sintetizados, sendo apenas detetados pequenos resíduos de ligando no caso de $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$.

Para complementar os resultados observados pela espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C em solução, foi feito também o estudo dos complexos metálicos através de RMN de ^{13}C em estado sólido, para avaliar as conformações adotadas por estes complexos em estado sólido. Apresentando em primeiro lugar os complexos sem substituintes juntamente com a 8-HQ na figura 41, é visto que estes espectros não são tao claros como os obtidos no RMN de ^1H e ^{13}C em solução. Apesar disto, é possível observar um espectro mais complexo para o AlQ_3 , o que é consistente com uma conformação mais assimétrica como a conformação meridional (devido à existência de mais átomos de carbono magneticamente diferentes). Pelo contrário, o espectro de InQ_3 apresenta picos mais simples, com menos cristas, o que sugere que a preferência deste complexo pela conformação facia também se estende para a fase sólida. No caso do GaQ_3 a interpretação do espectro é mais dúbia e não permite concluir com certeza qual a conformação adotada por este complexo.

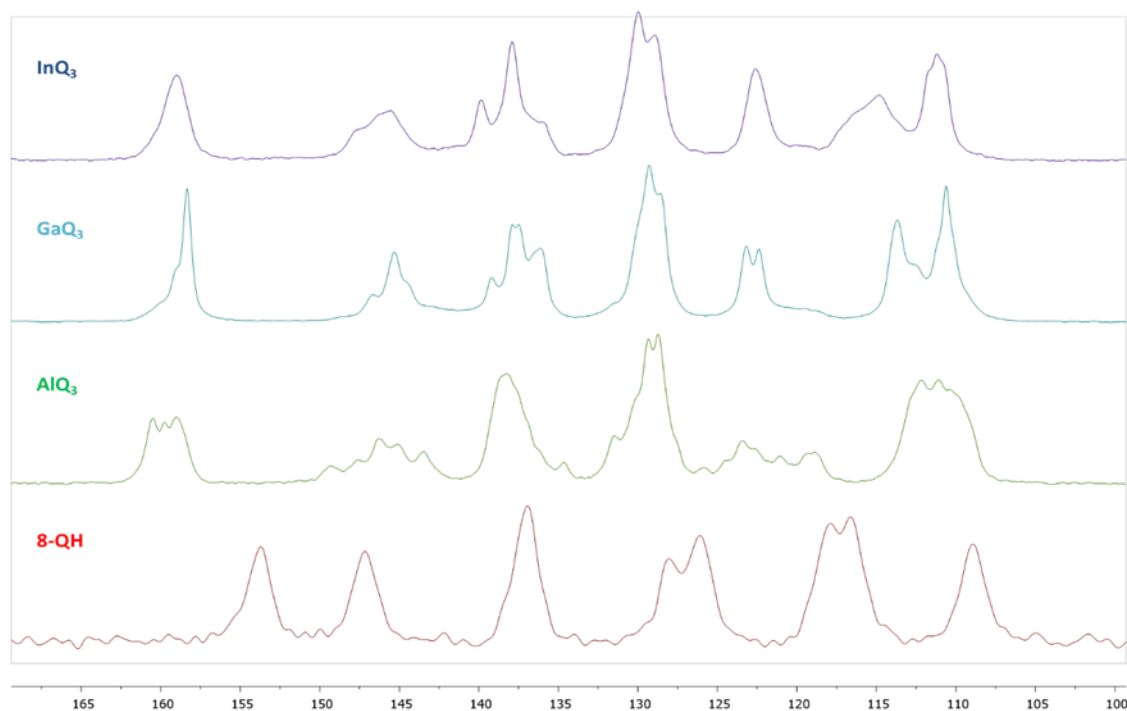


Figura 41. Espectro de RMN de ^{13}C em estado sólido relativos a InQ_3 , GaQ_3 , AlQ_3 e 8-HQ. É possível observar um espectro mais complexo para o AlQ_3 , condizente com a conformação meridional adotada por complexos derivados da 8-HQ com alumínio como metal.

O estudo de RMN de ^{13}C em estado sólido é complementado com os resultados obtidos com o RMN de ^{13}C em solução. Os espectros obtidos para RMN de ^{13}C em estado sólido apresentam uma maior dificuldade na sua interpretação, não sendo fácil concluir sobre as conformações preferencialmente adotadas pelos complexos de alumínio e de índio. Por exemplo, um fator que pode adicionar alguma complexidade aos espectros de RMN em estado sólido é a possível existência de polimorfismo nas amostras analisadas. Apresentando os espectros de RMN de ^{13}C em estado sólido e em solução para $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ e $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$ na figura 42, é vista uma maior complexidade (picos mais largos, menos bem definidos) nos picos de RMN ^{13}C em estado sólido relativos a $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$, sugerindo uma conformação meridional, o que é concordante com os resultados obtidos anteriormente. Para o espectro de $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ em solução o espectro observado é o espectro característico do ligando QCH_3 , visto ocorrer descomplexação em solução, como referido anteriormente). No caso do $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$ não é possível tirar nenhuma conclusão segura sobre a conformação adotada por este complexo no estado sólido. Embora a maior parte dos picos do espectro no sólido tenham correspondência com o espectro de ^{13}C em solução (que indica o isômero facial), existem picos adicionais no sólido sem correspondência directa. Este fator pode dever-se à existência de polimorfismo, assimetria na rede cristalina ou a preferência pela conformação meridional.

No entanto, a combinação de resultados obtidos por FTIR e RMN em solução sugere que o mais provável é este complexo ter uma conformação facial e apresentar algum fator no estado sólido que diferencia alguns dos seus carbonos relativamente à molécula em solução.

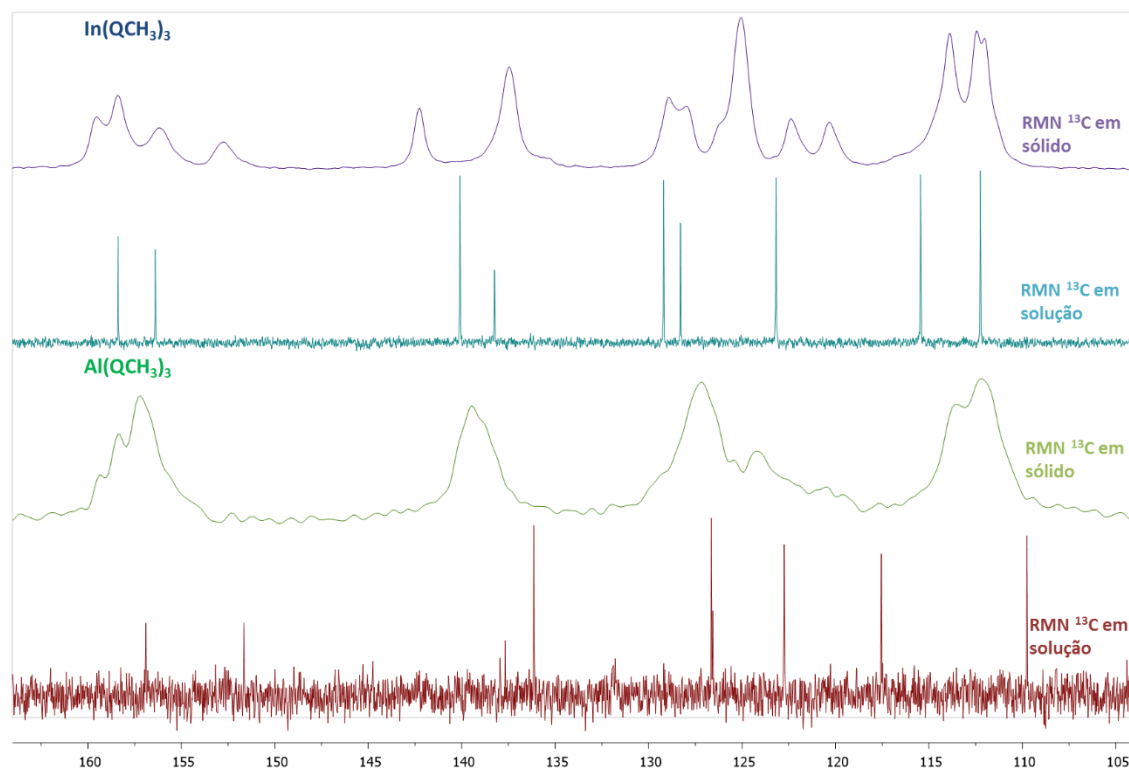


Figura 42. Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C em solução e no estado sólido para $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ e $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$.

Os espectros de RMN de ^{13}C em estado sólido para os complexos metálicos $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$ e de $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ apresentam espectros mais simples de interpretar, sendo possível observar as diferentes conformações destes complexos. Para $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$, os espectros de ^{13}C em solução e estado sólido são correspondentess como visto na figura 43, confirmando a adoção da conformação *mer*- também em estado sólido em estado sólido. No caso do $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$, os espectros respetivos não apresentam uma correspondência tão clara, indicando duas possíveis situações distintas : a adoção da conformação *mer*- no estado sólido em $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$, ou então a existência de polimorfismo ou assimetria no cristal neste composto. Conjugando os espectros de FTIR obtidos e observando as diferenças entre conformações *mer*- e *fac*-, a hipótese de polimorfismo ou assimetria no cristal torna-se mais provável.

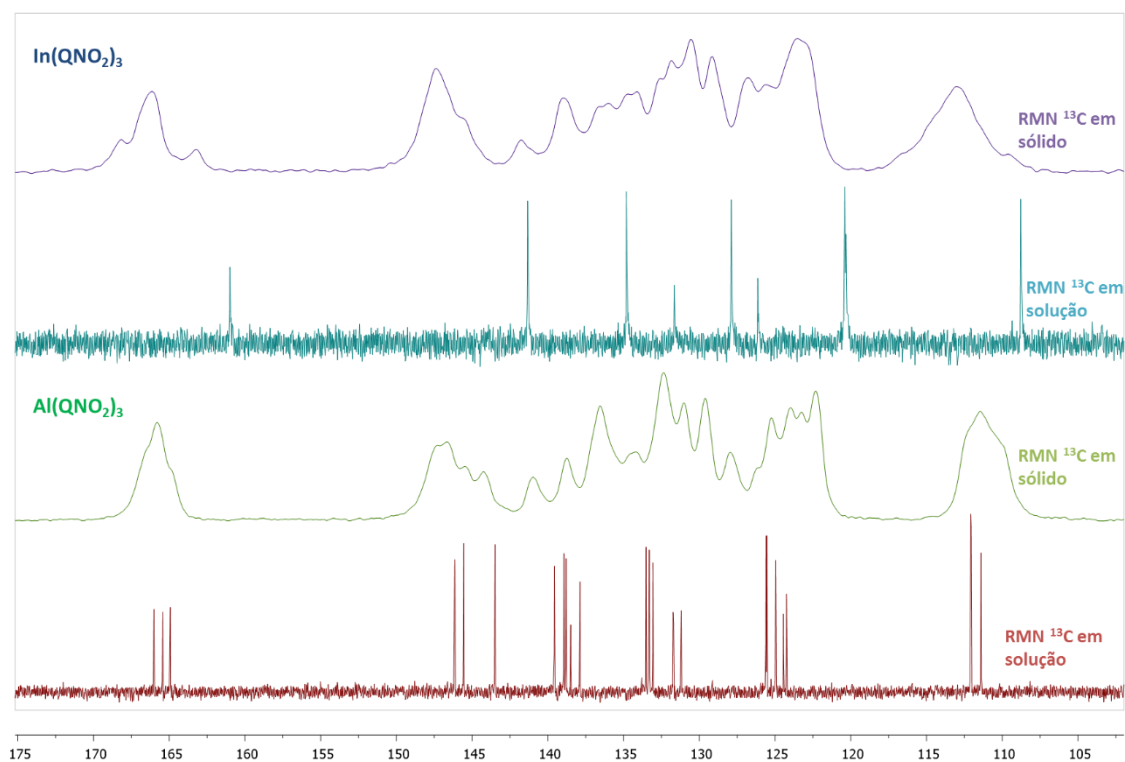


Figura 43. Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C em solução e no estado sólido de $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$ e $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$.

Os espectros de RMN de ^{13}C para $\text{Al}(\text{QCl})_3$ e $\text{In}(\text{QCl})_3$ apresentam elevada concordância entre o estado sólido e em solução, dando mais certezas relativamente às conformações adotadas, tendo $\text{Al}(\text{QCl})_3$ uma conformação *mer*- e $\text{In}(\text{QCl})_3$ uma conformação *fac*-. Como visto na figura 44, os picos apresentados pelos espectros em solução e estado sólido são correspondentes em ambos os casos, indicando que o $\text{Al}(\text{QCl})_3$ adquire a conformação *mer*- e o $\text{In}(\text{QCl})_3$ a conformação *fac*- em ambas as fases (estado sólido e solução de CDCl_3).

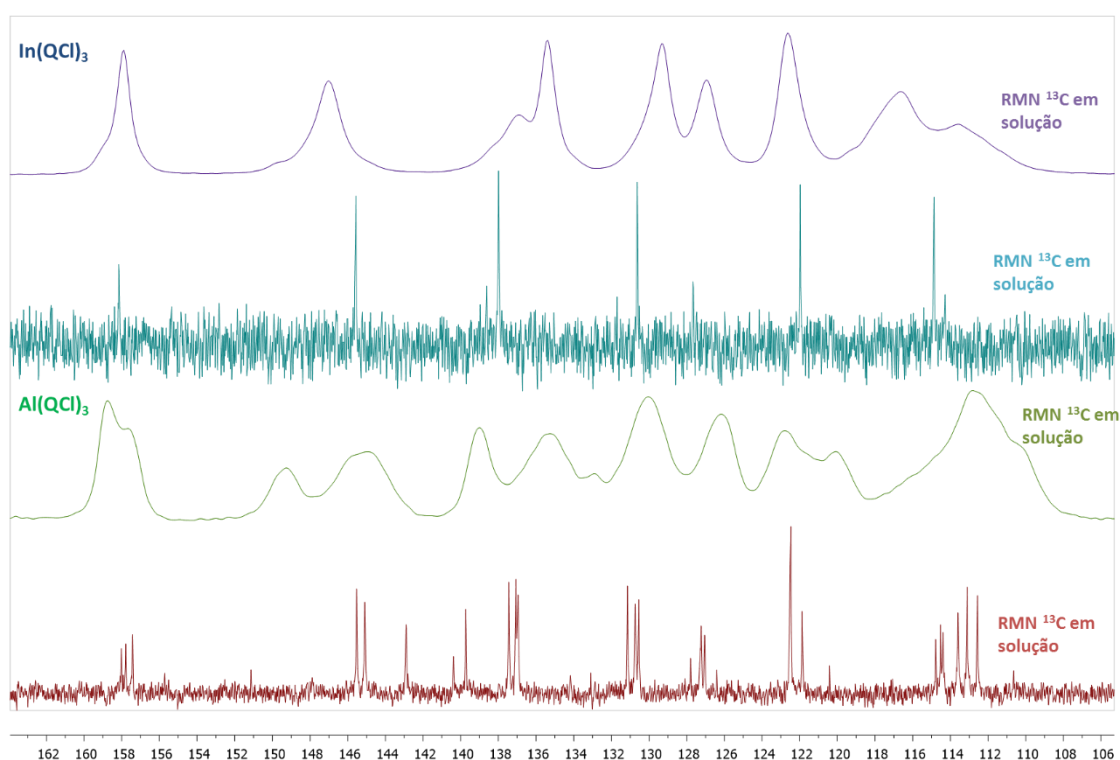


Figura 44. Comparação entre espectros de RMN de ^{13}C em solução e em estado sólido para $\text{Al}(\text{QCl})_3$ e $\text{In}(\text{QCl})_3$.

Para os complexos metálicos $\text{Al}(\text{QBr})_3$ e $\text{In}(\text{QBr})_3$, foram observados alguns problemas no estudo de RMN de ^{13}C em solução, principalmente no caso de $\text{Al}(\text{QBr})_3$, visto não ter sido possível solubilizar este composto. Para o $\text{In}(\text{QBr})_3$, era também precisa uma maior solubilização do complexo, não tendo sido possível obter um espectro de RMN de ^{13}C em solução para estes dois complexos. São apresentados na figura 45 os espectros de RMN de ^{13}C em estado sólido destes dois complexos, sendo observado um espectro com bandas mais *broad* para o $\text{Al}(\text{QBr})_3$, característico da conformação *mer*- adotada por estes complexos. Para o caso de $\text{In}(\text{QBr})_3$ é novamente observado um espectro mais complexo do que o característico de complexos de conformação *fac*-, podendo sugerir polimorfismo ou assimetria na rede cristalina.

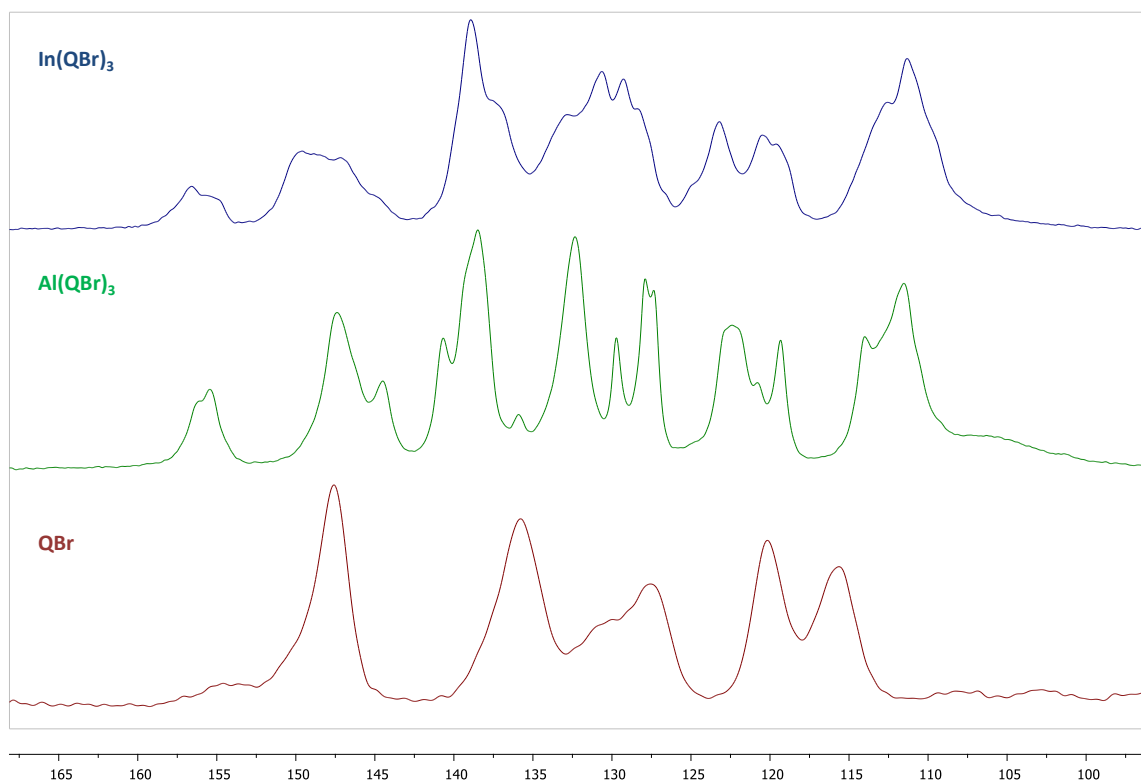


Figura 45. Espectros de RMN de ^{13}C em estado sólido para QBr , $\text{Al}(\text{QBr})_3$ e $\text{In}(\text{QBr})_3$.

Através da análise dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C em solução e ^{13}C , em estado sólido confirma-se a preferência para AlQ_3 adotar uma conformação meridional e InQ_3 uma conformação facial, como havia antes sido reportado por outros investigadores.^[10,39] A estes resultados juntam-se os resultados obtidos para os restantes complexos metálicos com substituintes, determinando-se a preferência para uma conformação meridional em complexos metálicos de alumínio, e uma preferência para a conformação facial em complexos de índio, apesar de ser apontada uma possível existência de polimorfos quando em estado sólido nos complexos $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ e de $\text{In}(\text{QBr})_3$.

4.2.1.3. Estudo de espectrometria de massa

Relativamente à espectrometria de massa, foram obtidas as energias de colisão necessárias para fragmentar as moléculas dos complexos metálicos sintetizados, sendo utilizadas neste trabalho para avaliar as energias relativas da ligação metal-ligando. São apresentados os valores de $E_{cm,1/2}$, (a energia necessária para reduzir em metade a abundância do ião precursor), seguindo o mecanismo apresentado na figura 46. Na tabela 9, são apresentados os valores de $E_{cm,1/2}$ para complexos metálicos de AlQ_3 , InQ_3 e GaQ_3 .

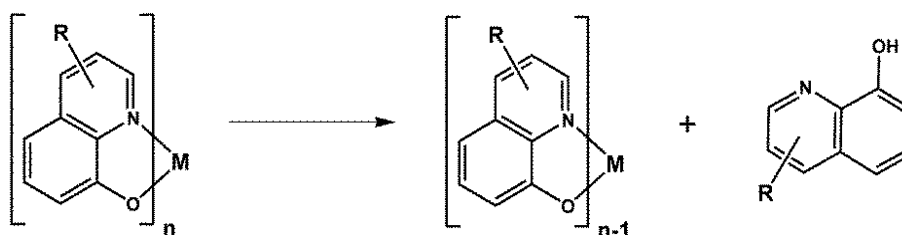


Figura 46. Mecanismo de fragmentação estudado pela espectrometria de massa.

Tabela 9. Resultados obtidos por espectrometria de massa relativos à avaliação da energia de ligação metal-ligando para os complexos AlQ_3 , GaQ_3 e InQ_3 .

| Íão ⁽¹⁾ | Complexo | Fragmentos mais abundantes | $E_{cm,1/2}$ / eV |
|---------------------------|----------|----------------------------|-------------------|
| $[MQ_3+H]^+$ ($n = 3$) | AlQ_3 | $[AlQ_2]^+ + HQ$ | 0.77 |
| | GaQ_3 | $[GaQ_2]^+ + HQ$ | 0.38 |
| | InQ_3 | $[InQ_2]^+ + HQ$ | 0.57 |
| $[MQ_2]^+$ ($n = 2$) | AlQ_3 | Vários | 5.6 |
| | GaQ_3 | $[GaQ]^+ + Ga^+ + HQ$ | 4.0 |
| | InQ_3 | $[InQ]^+ + In^+ + HQ$ | 1.8 |
| $[MQ_3+Na]^+$ ($n = 3$) | AlQ_3 | $[AlQ_2]^+ + HQ$ | 2.3 |
| | GaQ_3 | $[GaQ_2]^+ + HQ$ | 1.7 |
| | InQ_3 | $[InQ_2]^+ + HQ$ | 2.0 |

(1) n refere-se ao número de ligandos no complexo (ver figura 45).

Os dados apresentados na tabela 9 são consistentes com o facto de AlQ_3 e GaQ_3 adquirirem uma conformação *mer*- e o InQ_3 apresentar uma conformação *fac*-. Com o aumento do tamanho do metal central ($Al < Ga < In$) seria de esperar um diminuição na energia de fragmentação deste complexos, devido ao aumento das ligações M-ligando. Com a mudança de conformação para *fac*- no caso dos complexos de Índio a ligação torna-se mais forte do que seria se a conformação se mantivesse *mer*-, podendo este efeito dever-

se ao fortalecimento das interações intramoleculares ligando-ligando na conformação *face* que uma maior distância proporciona (para distâncias mais pequenas a conformação *mer* favorecerá as interações intramoleculares ligando-ligando). Na quebra $[MQ_2]^+ \rightarrow MQ + Q$ a tendência em $E_{cm,1/2}$ já segue o tamanho do metal (diminui com o aumento do tamanho), o que está de acordo com uma geometria tetraédrica deste complexo, que praticamente elimina as interações ligando-ligando. A geometria tetraédrica dos complexos $[MQ_2]^+$ foi confirmada por cálculos teóricos usando o software Gaussian 09 através do método M06-2X/6-31+G(d,p)/SDD(M) (funções de bases SDD para o átomo metálico e 6-31+G(d,p) para os outros átomos).^[42,43] Isto permite concluir que a variação de $E_{cm,1/2}$ para os MQ_3 depende significativamente das interações ligando-ligando. Esta observação é um forte suporte para o facto de que as interações ligando-ligando têm uma contribuição fundamental para a estabilidade molecular de complexos MQ_3 , definindo também assim a preferência conformacional destes compostos.

No caso dos complexos metálicos derivados da 8-HQ com substituintes sintetizados neste trabalho, são apresentados na tabela 10 os valores de $E_{cm,1/2}$ observados para os complexos de alumínio e índio. Os resultados apresentados nesta tabela seguem a seguinte ordem de grandeza para a dependência da energia da ligação metal-ligando com o substituinte R nos complexos MQ_3 estudados: 2-CH₃<5-Cl<H<7-Br<5-NO₂.

Tabela 10. Resultados obtidos por espectrometria de massa relativos à avaliação da energia de ligação metal-ligando para os complexos substituídos.

| Ião | R | Fragmentos mais abundantes | $E_{cm,1/2}$ / eV | |
|-------------------------|-------------------|----------------------------|---------------------|--------------------|
| | | | M = Al | M = In |
| $[M(QR)_3+H]^+$ (n = 3) | H | $[M(QR)_2]^+ + HQR$ | 0.77 | 0.57 |
| | 2-CH ₃ | | 0.67 | 0.41 |
| | 5-NO ₂ | | 0.86 ⁽¹⁾ | --- ⁽¹⁾ |
| | 5-Cl | | 0.68 | 0.52 |
| | 7-Br | | --- ⁽²⁾ | 0.65 |

⁽¹⁾ Os valores de $E_{cm,1/2}$ para estes complexos precisam ainda de ser confirmados, para M = Al é apresentado um valor provisório.

⁽²⁾ O complexo é pouco solúvel no solvente utilizado (CH₂Cl₂).

Pode observar-se que a variação de $E_{\text{cm},1/2}$ com os substituintes segue aproximadamente a mesma tendência para ambos os metais, Al e In. Estes resultados indicam que no caso de $R = 2\text{-CH}_3$ a diminuição de $E_{\text{cm},1/2}$ deve-se principalmente à intensificação das interações repulsivas ligando-ligando devido à presença de um grupo mais volumoso numa posição mais central e interior do complexo. Este facto está de acordo com os resultados observados por espectroscopia de UV-Vis e de RMN que evidenciaram uma descomplexação significativa destes complexos em solução. Os resultados de MS sugerem que a ligação M-ligando mais forte é observada para o complexo com $R = 5\text{-NO}_2$. Verificou-se anteriormente que os complexos com este substituinte apresentam um desvio hiperocrómico e batocrómico muito acentuado nos espectros de UV-Vis, o que é uma indicação de uma conjugação eletrónica mais extensa ao longo de toda a molécula. Os resultados de espetrometria de massa vêm suportar esta observação já que uma consequência prevista de uma conjugação mais extensa nestes complexos é o fortalecimento das ligações metal-ligando. Esta hipótese também é suportada pela comparação dos espectros de ^1H RMN entre os ligandos e os respetivos complexos de alumínio e índio – no caso de $R = 5\text{-NO}_2$ as diferenças nos desvios químicos de alguns prótons da 8-hidroxiquinolina entre o ligando livre e o complexo são muito acentuadas, enquanto em todos os outros casos as diferenças são menos significativas. Esta alteração mais significativa no ambiente químico dos prótons do ligando após complexação evidencia a existência de um fator eletrónico e/ou estereoquímico mais relevante nos complexos de $R = 5\text{-NO}_2$, como por exemplo uma maior deslocalização eletrónica nestes complexos. É interessante verificar que após complexação os picos de alguns prótons do $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$ e $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ deslocam-se consideravelmente para a esquerda no espectro (campos mais desprotegidos), o que é consistente com o facto de alguma da densidade eletrónica nessa zona da molécula ter sido deslocalizada ao longo do complexo devido ao forte efeito atraiador dos grupos NO_2 nos outros ligandos. A presença do substituinte Cl na posição 5 da 8-hidroxiquinolina parece levar a um ligeiro enfraquecimento das ligações M-ligando em ambos os metais. É interessante verificar que a presença de outro halogéneo, neste caso o Br na posição 7 da 8-HQ, resulta no efeito inverso ao do 5-Cl, ou seja num fortalecimento da ligação M-ligando, embora também pouco acentuado. Embora o Br seja um substituinte volumoso não é de esperar que produza efeitos estereoquímicos intramoleculares significativos, uma vez que a posição 7 da 8-hidroxiquinolina coloca este grupo

relativamente afastado dos outros ligandos. Quanto aos substituintes na posição 5 (Cl e NO_2), pode afirmar-se com mais certeza que não produzem efeitos estereoquímicos adicionais no complexo. Sendo assim, e atendendo a que os espectros de UV-Vis dos complexos com 5-Cl e 7-Br são muito semelhantes aos dos complexos não-substituídos AlQ_3 e InQ_3 , pode sugerir-se que a influência destes halogéneos na força de ligação M-ligando provém de um balanço entre as alterações que estes grupos produzem na densidade eletrónica da 8-HQ nas formas neutra (forma HQ quando descomplexada) e carregada (forma Q^- quando complexada) devido aos classicamente denominados efeitos indutivo e mesomérico.

Comparando a variação de $E_{\text{cm},1/2}$ para os casos $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$ entre os complexos de Al e In pode observar-se que no caso do In o efeito do grupo CH_3 na diminuição de $E_{\text{cm},1/2}$ é mais acentuado. Este resultado é consistente com o facto, já suportado anteriormente por outras técnicas, de os complexos de alumínio adotarem a conformação meridional e os de índio a conformação facial. Como ilustrado na figura 47, enquanto no complexo *mer*- um dos substituintes $-\text{CH}_3$ está bastante afastado dos outros dois, a conformação *fac*- posiciona os três grupos $-\text{CH}_3$ muito próximos, o que contribui para um aumento das forças repulsivas entre os ligandos e, conseqüentemente, para uma diminuição mais acentuada da energia de ligação M-ligando.

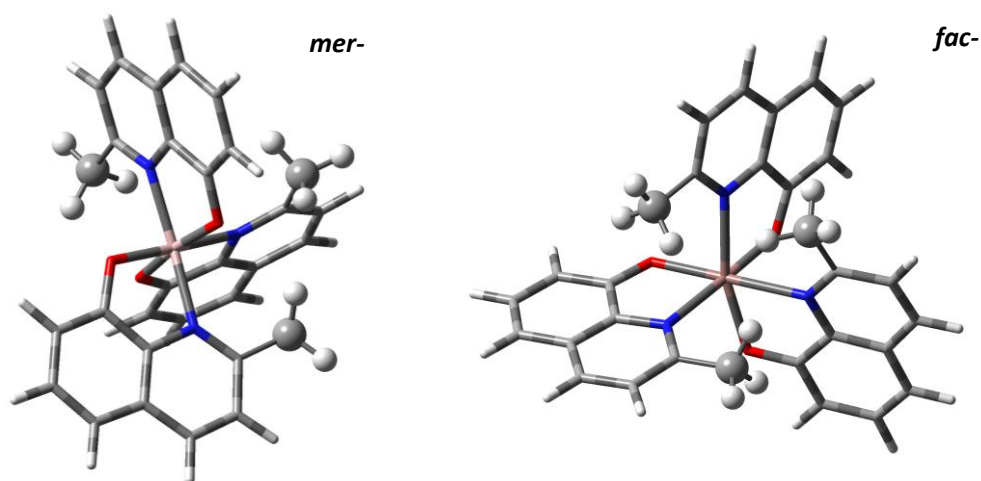


Figura 47. Esquema das geometrias optimizadas dos complexos *mer*- $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ e *fac*- $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$ evidenciando a posição dos substituintes $-\text{CH}_3$ nos dois complexos., obtidas por química computacional usando o método M06-2X/6-31+G (d,p) / SDD (Al, In).

4.2.2. Estudo morfológico de filmes finos por microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Os filmes finos de derivados de 8-hidroxiquinolina e seus compósitos com líquidos iónicos foram fabricados recorrendo à técnica de deposição/vaporização a pressão reduzida. A análise dos filmes fabricados foi efetuada num microscópio eletrónico de varrimento de bancada que, apesar de não apresentar uma resolução tão elevada como o microscópio utilizado no CEMUP, serviu para uma análise preliminar.

Para o fabrico dos filmes finos foi dada preferência a complexos de índio. Como foi evidenciado em trabalhos anteriores, o complexo InQ_3 apresenta uma maior tendência para formar estruturas amorfas quando depositado sob a forma de filme fino.^[39] Foi já observado que compostos com estruturas amorfas podem levar a um melhor contacto elétrico com os elétrodos metálicos em dispositivos eletrónicos.^[44,45]

Neste estudo pretende-se analisar as diferenças morfológicas nos filmes finos produzidos, induzidas por fatores como: a) composição dos filmes híbridos (quantidades variáveis de IL e InQ_3); b) natureza do IL utilizado; c) utilização de MQ_3 substituídos.

Tendo surgido a oportunidade de experimentar e aprender a trabalhar com um microscópio eletrónico de varrimento de bancada, os primeiros filmes de InQ_3 , de líquido iónico e de material híbrido de InQ_3 e IL foram fabricados. Estes filmes foram fabricados ainda numa fase inicial de testes do aparelho ThinFilmVD, o que levou a que algumas das condições não fossem devidamente optimizadas. Na tabela 11 são apresentadas as deposições analisadas com microscópio eletrónico de bancada, com o respetivo tempo de deposição, temperatura de efusão e massa efundida.

Tabela 11. Resumo das condições de deposição dos filmes analisados usando um microscópio eletrônico de bancada..

| Exp nº | Forno | Composto | $T_{\text{eff}} / \text{K}$ | $m_{\text{eff}} / \text{mg}$ | t_{eff} |
|--------|-------|---|-----------------------------|------------------------------|------------------|
| 1 | 1 | InQ_3 | 578.15 | (1) | 3h01m |
| | 2 | InQ_3 | 578.15 | | 3h01m |
| | 3 | InQ_3 | 578.15 | | 3h01m |
| 2 | 1 | $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$ | 488.15 | 4.73 | 3h22m |
| | 2 | $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$ | 488.15 | 13.38 | 3h22m |
| | 3 | $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$ | 488.15 | 12.89 | 3h22m |
| 3 | 1 | $\text{InQ}_3 \rightarrow [\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$ | 578.15/ 488.15 | (1) | 2h52m / 1h12m |
| | 2 | $\text{InQ}_3 \rightarrow [\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$ | 578.15/ 488.15 | | 2h52m / 1h12m |
| | 3 | $\text{InQ}_3 \rightarrow [\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$ | 578.15/ 488.15 | | 2h52m / 1h12m |

(1) A ordem de deposição dos filmes finos na Exp. 3 é a apresenta (primeiro InQ_3 e depois $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$); para exp. 1 e 3, não foram determinadas as massas efundidas dos compostos

Para as deposições descritas na tabela 11 foram realizadas três deposições distintas: foi fabricado um filme fino de InQ_3 , um filme fino de líquido iônico $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$ e um filme híbrido, onde foi depositado um filme de InQ_3 e sob este, um filme de líquido iônico $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$. Apesar de apresentar uma resolução inferior a um SEM convencional, o microscópio de bancada utilizado para analisar a morfologia destes filmes permite visualizar a morfologia apresentada por estes materiais sob a forma de filmes finos, como ilustrado nas figuras 48 a 50.

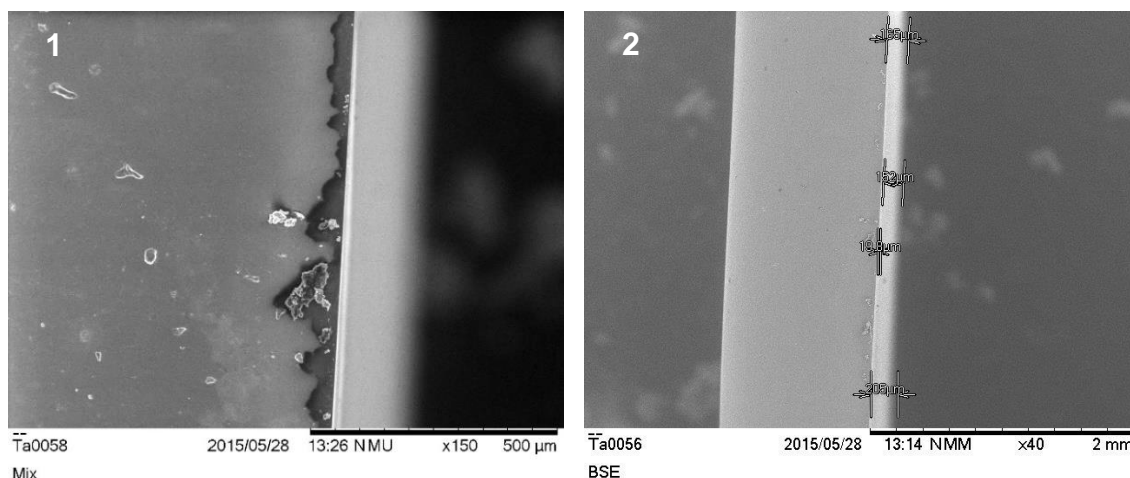


Figura 48. Topografia da morfologia adotada por filme fino de InQ_3 : 1- vista lateral do filme de InQ_3 (150x); 2- vista lateral do filme de InQ_3 , com respetiva medição da espessura do filme (aproximadamente 140 μm) (40x).

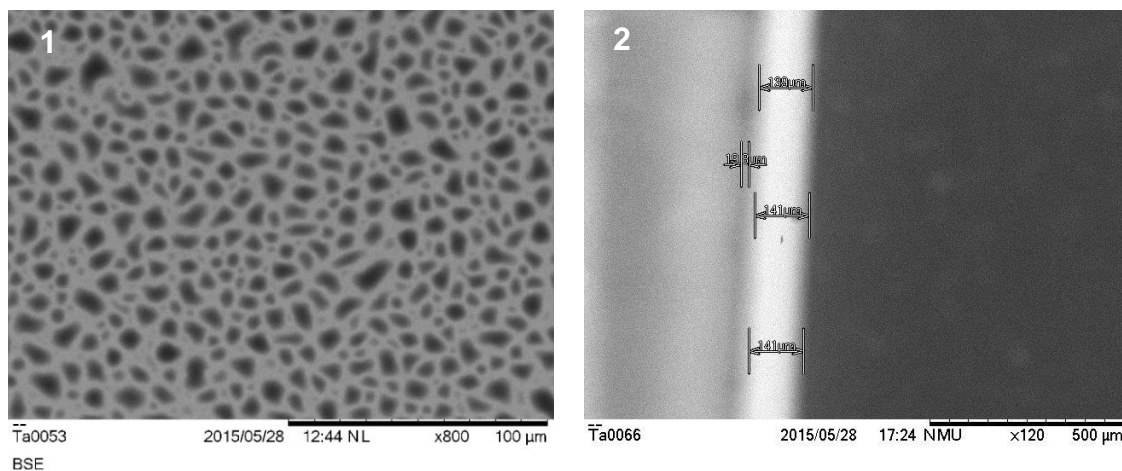


Figura 49. Topografia da morfologia adotada por filme fino de $[C_3C_1im][Ntf_2]$: 1- superfície do filme de $[C_3C_1im][Ntf_2]$ (800x); 2- vista lateral do filme de $[C_3C_1im][Ntf_2]$ medição da sua espessura (aproximadamente 150 μm) (120x).

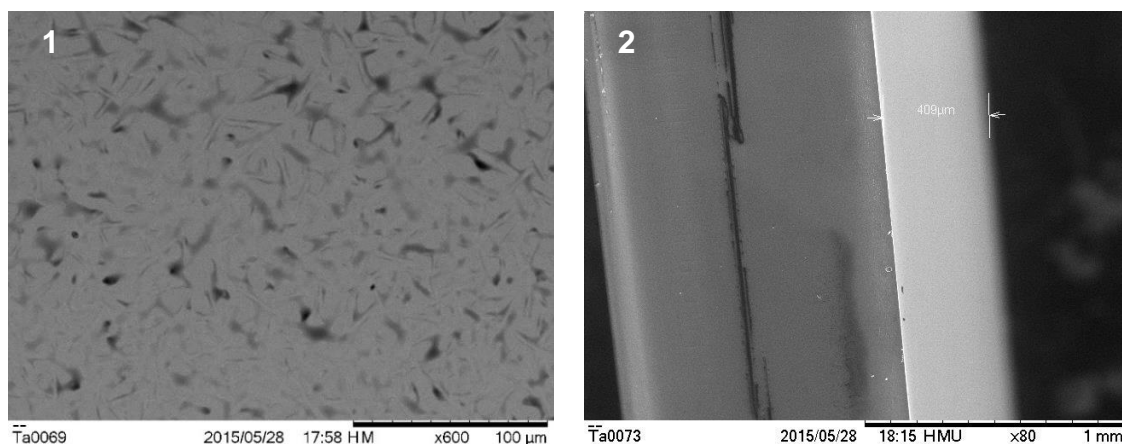


Figura 50. Topografia da morfologia adotada por filme fino de InQ_3 e $[C_3C_1im][Ntf_2]$: 1-superfície do filme de InQ_3 e $[C_3C_1im][Ntf_2]$ (600x); 2-vista lateral do filme de InQ_3 e $[C_3C_1im][Ntf_2]$ e medição da sua espessura (aproximadamente 400 μm) (80x).

Como foi dito, apesar da resolução apresentada ser baixa, é possível retirar algumas conclusões acerca da morfologia adotada por estes compostos. No caso do filme de InQ_3 , as imagens 1 e 2 da figura 48, permitem obter a medida da espessura do filme (entre os 150 μm e os 200 μm) e afirmar que foi obtido um filme homogêneo e espesso. Para o caso do filme de $[C_3C_1im][Ntf_2]$, apresentado na figura 49, este forma estruturas circulares, assemelhando-se a nanogotículas, formando um filme espesso (com aproximadamente 140 μm). O filme híbrido de InQ_3 e de $[C_3C_1im][Ntf_2]$, apresentado na figura 50, revela uma estrutura interessante, com um filme uniforme e homogêneo, de espessura aproximada de

400 μm , sugerindo que os interstícios deixados pelo filme de InQ_3 depositado em primeiro lugar são preenchidos por $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$. Esta estrutura já foi anteriormente evidenciada por outros investigadores^[10] ainda que para outros complexos derivados da 8-hidroxiquinolina, indicando que os ILs podem ter um papel importante no melhoramento da eficiência de dispositivos eletrónicos orgânicos, funcionando como pontes de contacto entre “ilhas” de composto separadas no filme fino.

Para análise com o microscópico eletrónico de varrimento presente no CEMUP foram fabricados filmes finos de compostos OSCs derivados da 8-hidroxiquinolina, filmes finos de diversos líquidos iónicos e filmes híbridos de InQ_3 e líquido iónico. Estes materiais foram depositados sob as condições descritas na tabela 12, sendo escolhidos diferentes líquidos iónicos e diferentes modos de deposição (líquido iónico como aditivo, como camada principal ou em massas aproximadas de IL e derivado de 8-hidroxiquinolina), de modo a estudar as diferenças na morfologia e o comportamento que estes compostos apresentam sob a forma de filme fino.

Tabela 12. Resumo das condições de deposição dos filmes analisados por microscópio eletrónico de varrimento.

| Exp nº | Forno | Composto | T / K | $m_{\text{eff}} / \text{mg}$ | t_{eff} |
|--------|-------|--|--------|------------------------------|------------------|
| 4 | 2 | InQ_3 | 563.15 | 2.16 | 2h40m |
| | 3 | $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$ | 483.15 | 1.44 | 1h00m |
| 5 | 2 | $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$ | 488.15 | 7.68 | 2h00m |
| | 3 | InQ_3 | 563.15 | 0.36 | 1h02m |
| 6 | 2 | InQ_3 | 563.15 | 3.88 | 4h30m |
| | 3 | $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$ | 488.15 | 1.67 | 1h31m |
| 7 | 2 | $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$ | 483.15 | 2.03 | 1h30m |
| | 3 | $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$ | 483.15 | 2.71 | 1h30m |
| 8 | 2 | $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$ | 483.15 | 14.78 | 1h30m |
| | 3 | $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}] [\text{Ntf}_2]$ | 483.15 | 13.09 | 1h30m |
| 9 | 2 | $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}] [\text{Ntf}_2]$ | 518.15 | 8.25 | 1h30m |
| | 3 | $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}] [\text{Ntf}_2]$ | 518.15 | 3.32 | 1h30m |
| 10 | 2 | $[\text{C}_4\text{C}_1\text{py}] [\text{Ntf}_2]$ | 498.15 | 8.29 | 1h30m |
| | 3 | $[\text{C}_4\text{C}_1\text{py}] [\text{Ntf}_2]$ | 498.15 | 11.92 | 1h30m |
| 11 | 2 | $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}] [\text{Ntf}_2]$ | 523.15 | 3.64 | 1h30m |
| | 3 | $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}] [\text{Ntf}_2]$ | 523.15 | 8.41 | 1h30m |
| 12 | 2 | $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ | 563.15 | 0.89 | 3h10m |
| | 3 | $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ | 593.15 | 1.51 | 3h10m |
| 13 | 2 | $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ | 603.15 | 0.91 | 2h00m |
| | 3 | $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ | 603.15 | 1.52 | 2h00m |

(As experiências 4,5 e 6 foram efetuados com o composto presente no forno 2 a ser depositado em primeiro lugar)

A morfologia dos filmes descritos na tabela 12 foi estudada com recurso ao microscópio eletrónico de varrimento presente no CEMUP, começando por depositar um nanofilme de ouro/paládio sobre estes, de modo a reduzir a acumulação de cargas produzidas pelo feixe de eletrões incidente. Este efeito de acumulação ocorre quando o filme não é perfeitamente condutor, o que provoca um excesso de carga sobre o filme, impossibilitando o estudo da sua morfologia.

Estes filmes finos de material híbrido de InQ_3 e IL foram produzidos sobre diferentes condições de modo a produzir filmes de diferentes composições e assim obter filmes onde os IL irião ter um papel variado: a) servindo como uma camada aditiva ao filme de InQ_3 e cuja morfologia é apresentada na imagem 51; b) funcionando como camada principal, ao qual é adicionado um filme fino de InQ_3 , apresentado na figura 52; c) um filme fino com uma massa efundida de InQ_3 e IL aproximada, topografia esta apresentada na figura 53.

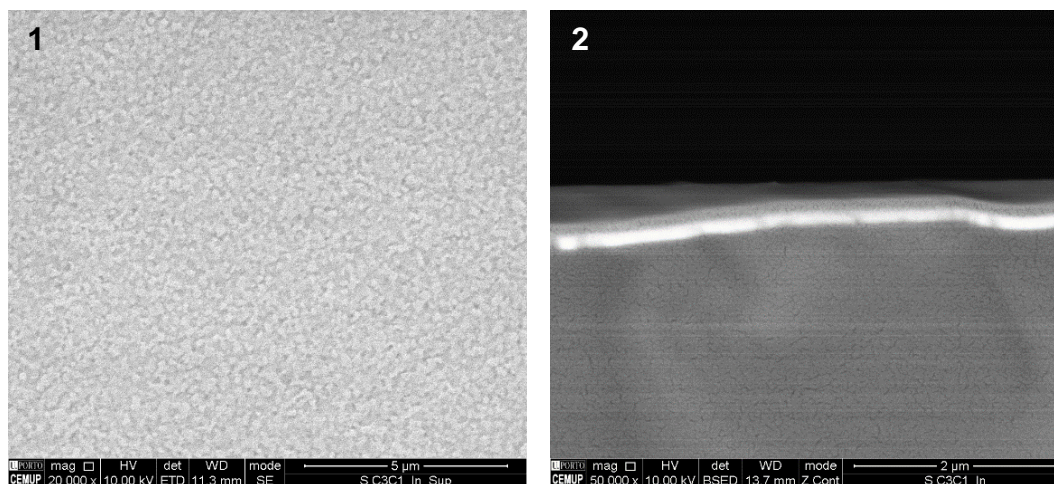


Figura 51. Topografia da morfologia adotada por filme fino de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$, onde $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ funciona como camada aditiva ao filme de InQ_3 : 1-superfície do filme de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ (20000x); 2-vista lateral do filme de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ (50000x)

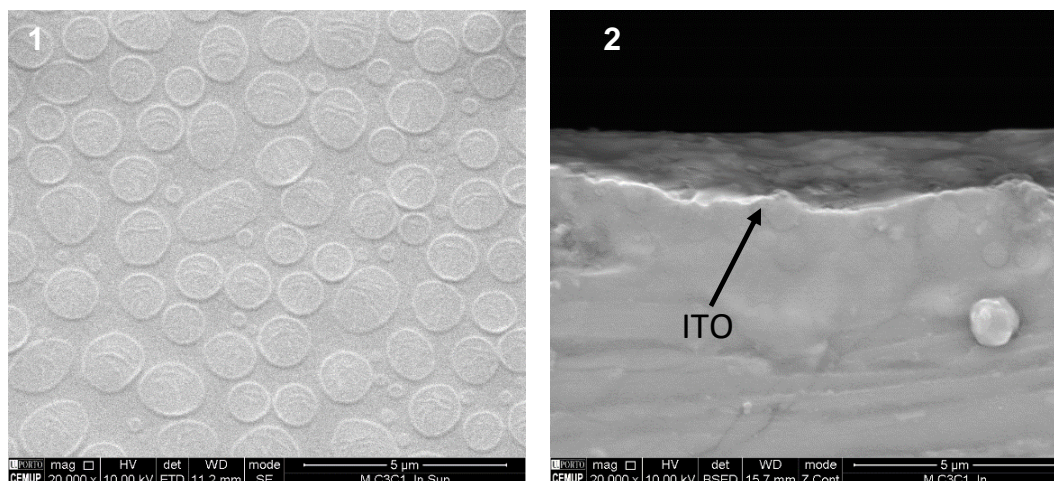


Figura 52. Topografia da morfologia adotada por filme fino de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$, onde $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ funciona como camada principal e o filme de InQ_3 como aditivo: **1**-superfície do filme de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ (20000x) ; **2**-vista lateral do filme de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ (20000x)

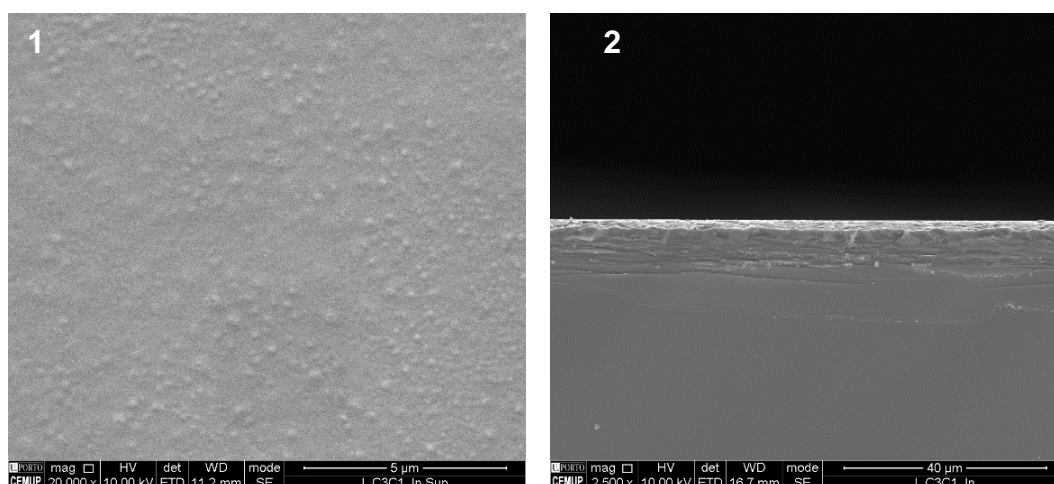


Figura 53. Topografia da morfologia adotada por filme fino de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$, onde $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ e InQ_3 apresentam massas efundidas aproximadas: **1**-superfície do filme de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ (20000x); **2**-vista lateral do filme de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ (2500x)

Os filmes finos fabricados e apresentados nas figuras 51, 52 e 53 apresentam estruturas bastante compactas, que cobrem a totalidade do substrato, formando um filme bem definido e homogêneo. No filme onde o IL funciona como camada aditiva, os resultados apresentados pelo microscópio eletrónico de varrimento do CEMUP estão de acordo com a morfologia observada anteriormente com o SEM de bancada.

Estudando individualmente cada uma das morfologias dos filmes finos e focando as atenções para a variação causada por diferentes massas efundidas e depositadas, é sugerido que o IL quando depositado sob a forma de filme fino cobre realmente a superfície do substrato, cobrindo os interstícios deixados pela deposição de InQ_3 , formando um filme que não apresenta a morfologia típica de nenhum dos componentes, o que é apresentado na imagem 3 da figura 54.

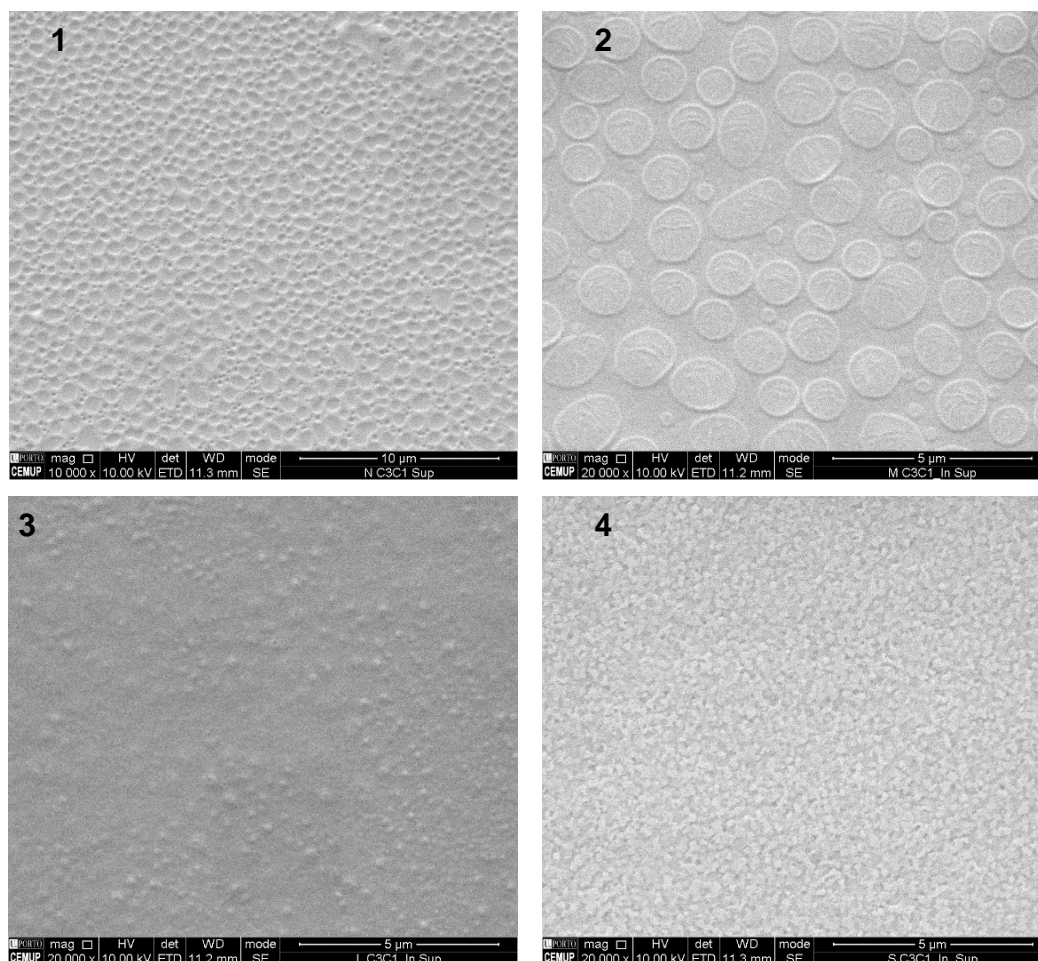


Figura 54. Topografia da morfologia adotada por filme fino de InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$, onde $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ e InQ_3 apresentam diferentes massas efundidas: **1**-superfície do filme de apenas $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ (10000x); **2**- superfície de filme onde $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ é componente principal (20000x); **3**- superfície de filme onde InQ_3 e $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$ apresentam massas efundidas aproximadas (20000x); **4**- superfície de filme onde InQ_3 é componente principal (20000x).

De modo a avaliar as diferenças morfológicas que possam resultar de alterações do catião nos líquidos iônicos quando depositados sob a forma de filme fino, foram fabricados filmes finos de diversos líquidos iônicos, onde foi mantido o anião, variando apenas o catião. A estrutura molecular dos líquidos iônicos depositados é descrita na tabela 3, usando os mesmos tempos de deposição. Começa-se por apresentar nas figuras 55 a 59 a morfologia de cada líquido iônico depositado, e em seguida a comparação de todos eles na figura 60.

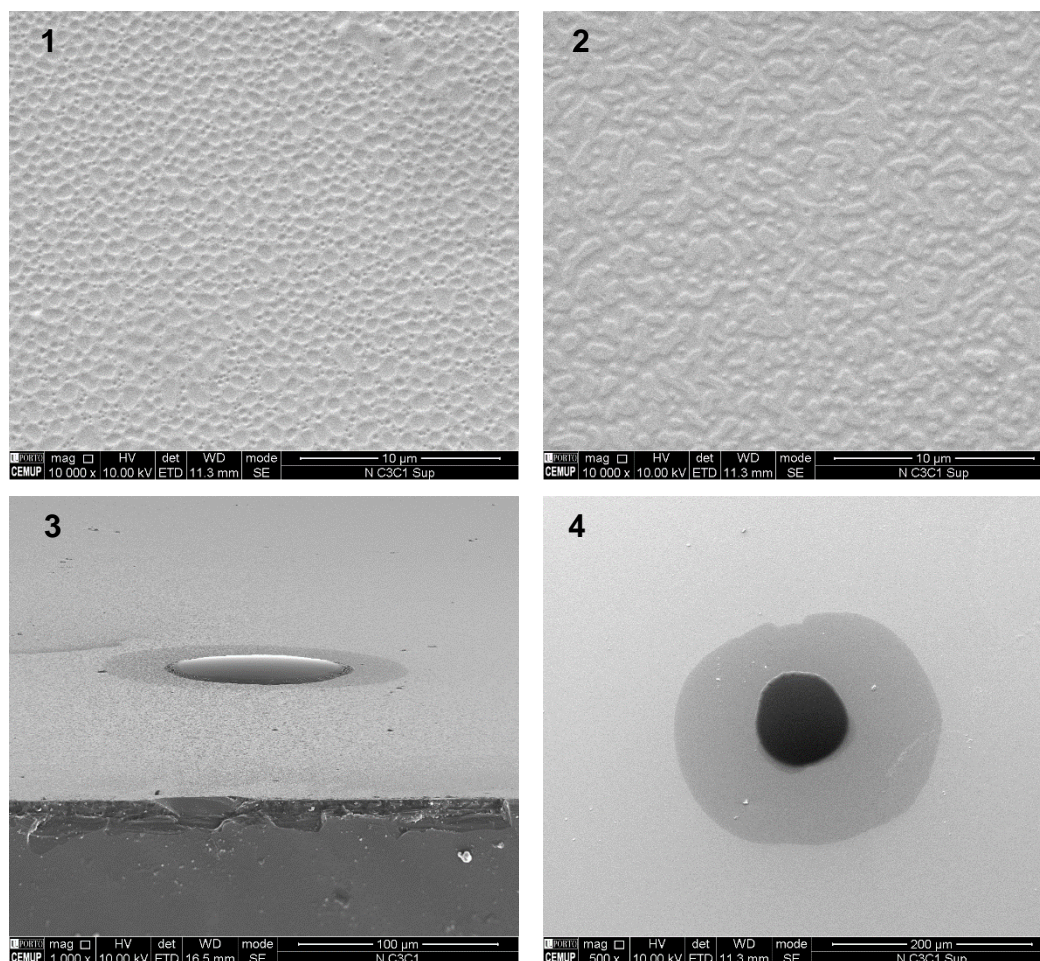


Figura 55. Topografia da morfologia de um filme fino de líquido iônico $[C_3C_1im][Ntf_2]$: **1-** superfície de filme de $[C_3C_1im][Ntf_2]$ (10000x); **2-** superfície de filme de $[C_3C_1im][Ntf_2]$, numa diferente região do filme (10000x); **3-** vista lateral de microgotícula de líquido iônico $[C_3C_1im][Ntf_2]$ (1000x); **4-** vista superior da microgotícula vista em 3 (500x).

Relativamente aos filmes de $[C_3C_1im][Ntf_2]$, são vistas nas imagens 1 e 2 da figura 54 duas formas bastante distintas da morfologia adotada por este IL (não se excluindo totalmente a hipótese de a imagem 2 representar a superfície descoberta de ITO). É visto que o filme fabricado apresenta diversas morfologias ao longo de diferentes zonas do substrato (placa de vidro revestida a ITO) – no interior há uma maior predominância de um filme homogêneo e espesso, podendo formar crateras ou formas circulares. Numa zona mais próxima ao rebordo do substrato observam-se com mais frequência microgotículas dispersas. Estas observações parecem sugerir que na superfície do substrato este IL apresenta um comportamento tipo hidrofóbico, apresentando tendência para se aglomerar num filme mais espesso no centro do substrato, e mais fino e disperso no rebordo.

Na figura 56 estão representadas as imagens obtidas para o IL $[C_4C_1im][Ntf_2]$. O padrão observado sugere que foi formada uma película de IL em quase toda a totalidade do substrato, ainda que com zonas de maior ou menor espessura de IL.

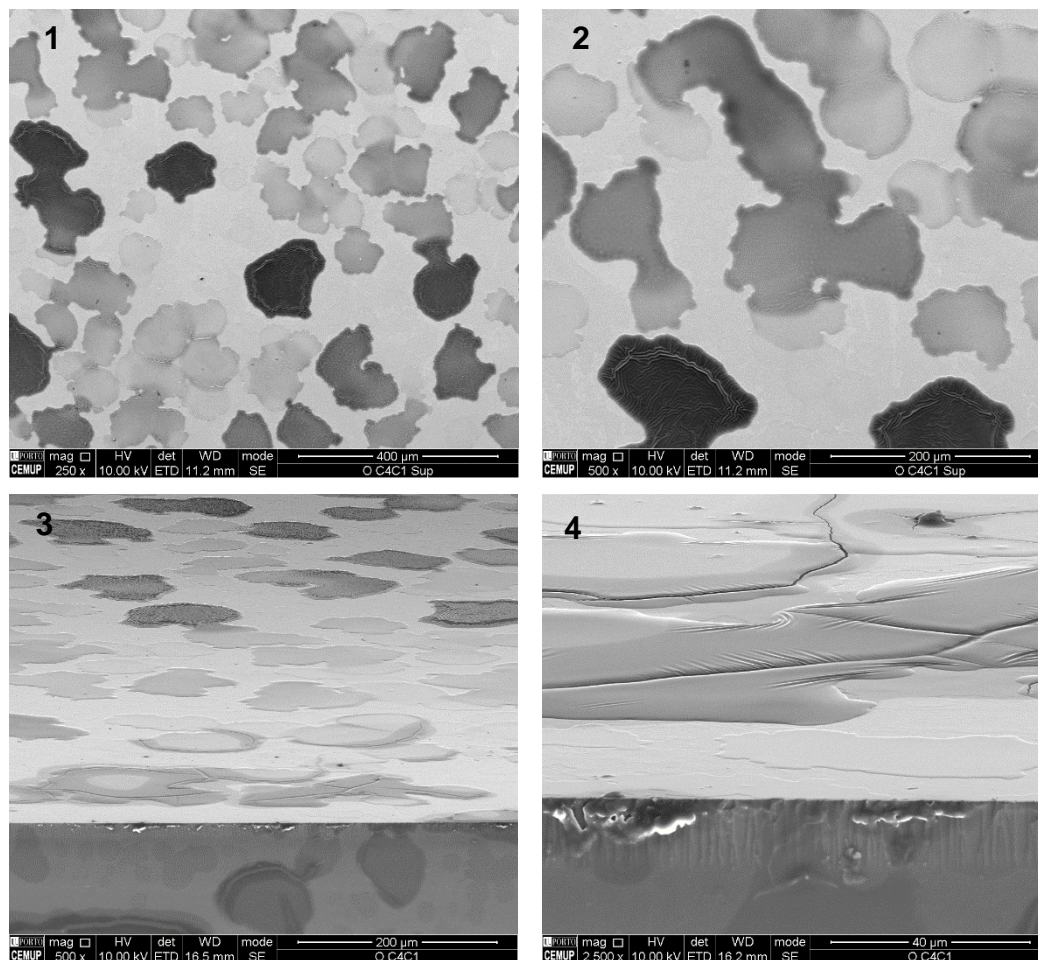


Figura 56. Topografia da morfologia de um filme fino de líquido iônico $[C_4C_1im][Ntf_2]$: 1- superfície de filme de $[C_4C_1im][Ntf_2]$ (250x); 2- superfície de filme de $[C_4C_1im][Ntf_2]$, numa diferente região do filme (500x); 3- vista lateral do filme de $[C_4C_1im][Ntf_2]$ (500x) ; 4- vista lateral do filme fino de $[C_4C_1im][Ntf_2]$ numa diferente região do filme (2500x)

Contrariamente ao observado no IL anterior, os resultados sugerem que o $[C_4C_1im][Ntf_2]$ apresenta uma morfologia (padrão tipo manchas) mais uniforme ao longo de todo o substrato.

Como visto na figura 57, o $[C_4C_1pyrr][Ntf_2]$ apresenta um filme compacto e sem ilhas, ao contrario dos apresentados anteriormente. O filme cobre toda a superfície do substrato, formando um filme homogêneo, não aparentando as diferenças acentuadas de relevo observadas anteriormente para os outros ILs

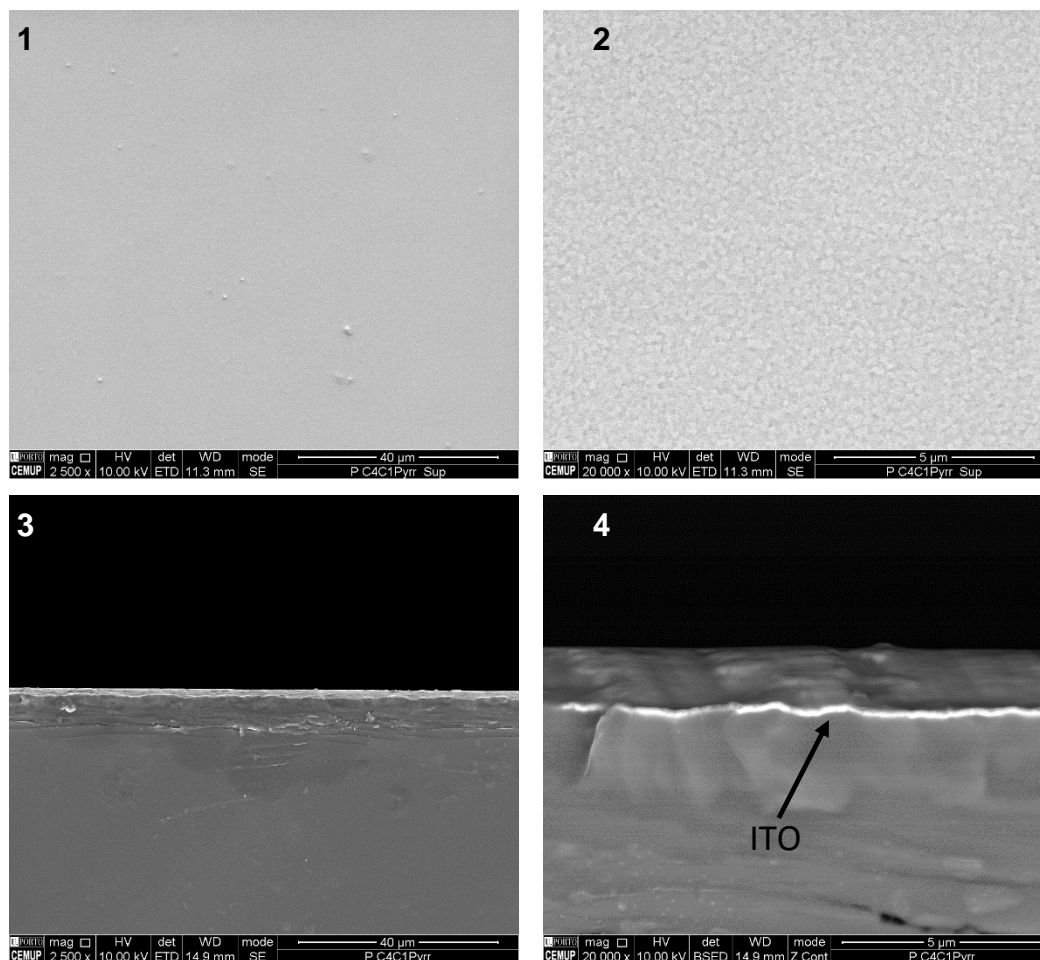


Figura 57. Topografia da morfologia de um filme fino de líquido iônico $[C_4C_1pyrr][Ntf_2]$:

1- superfície de filme de $[C_4C_1pyrr][Ntf_2]$ (2500x); 2- superfície de filme de $[C_4C_1pyrr][Ntf_2]$, com uma ampliação superior (20000x); 3- vista lateral do filme de $[C_4C_1pyrr][Ntf_2]$ (2500x); 4- vista lateral do filme fino de $[C_4C_1pyrr][Ntf_2]$ com uma ampliação superior (20000x).

As fronteiras entre o ITO e o filme fino encontram-se bem definidas, sendo possível neste caso determinar um valor aproximado para a espessura do filme fino encontrando-se este com aproximadamente $1.8 \mu m$, um valor elevado para filmes finos com aplicação em OSCs.

O $[C_4C_1py][Ntf_2]$ depositado apresenta uma morfologia muito semelhante à observada para o $[C_4C_1im][Ntf_2]$. Este IL apresenta um filme contínuo, parecendo mais compacto no centro do filme e menos próximo do rebordo e apresenta também o mesmo tipo de manchas vistas em $[C_4C_1im][Ntf_2]$, que representam zonas onde há uma maior densidade do IL, como é ilustrado na figura 58.

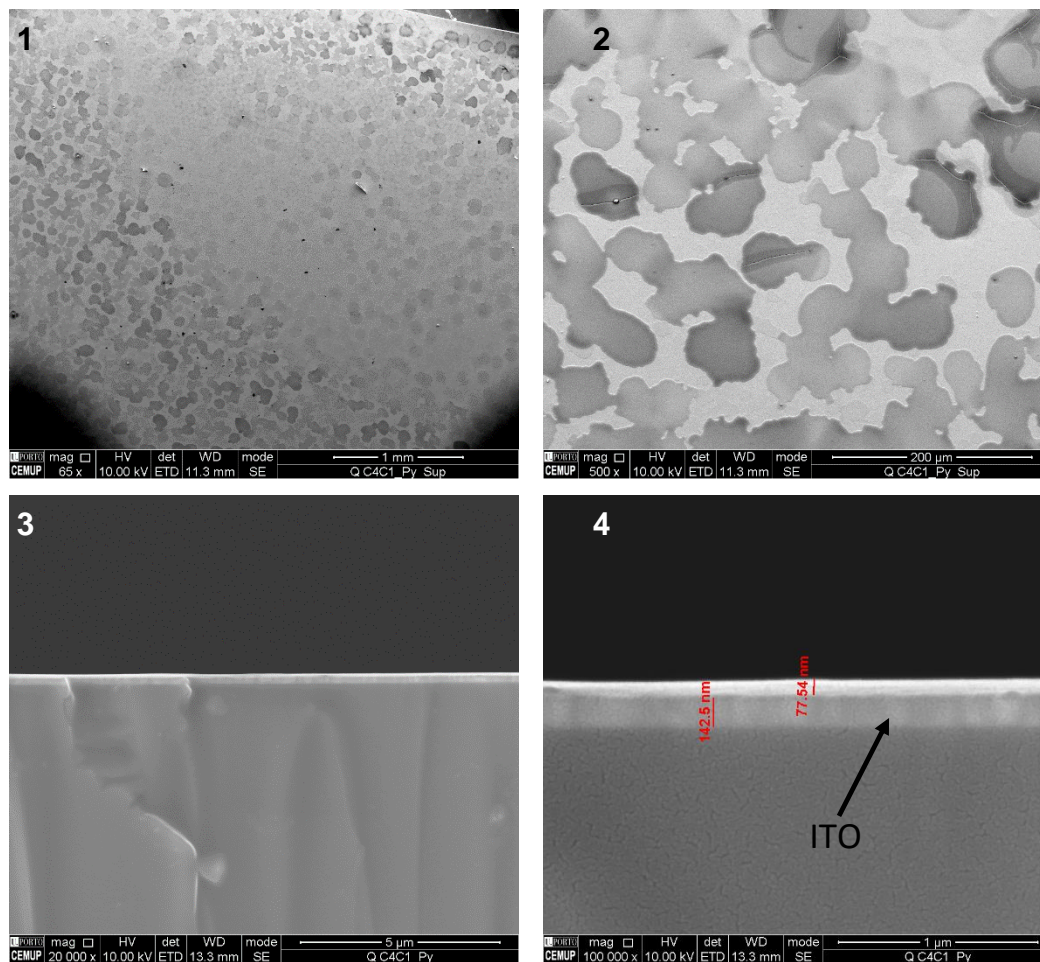


Figura 58. Topografia da morfologia de um filme fino de líquido iônico $[C_4C_1py][Ntf_2]$: **1-** superfície de filme de $[C_4C_1py][Ntf_2]$ (65x); **2-** superfície de filme de $[C_4C_1py][Ntf_2]$ com uma maior ampliação (500x); **3-**vista lateral do filme de $[C_4C_1py][Ntf_2]$ (20000x); **4-** vista lateral do filme fino de $[C_4C_1im][Ntf_2]$ com uma maior ampliação (100000x).

Para este filme de IL foi possível medir com maior precisão a sua espessura, usando o *software* do microscópio eletrónico de varrimento utilizado, obtendo um valor de aproximadamente 77.54 nm, um valor típico para a espessura de filmes finos em dispositivos eletrónicos baseados em OSCs.

O $[C_4C_1\text{pip}] [Ntf_2]$, apresenta uma morfologia semelhante aos ILs $[C_4C_1im] [Ntf_2]$ e $[C_4C_1py] [Ntf_2]$ como ilustrado na figura 59. O filme cobre toda a superfície do substrato, apresentando o mesmo padrão de manchas característico dos dois ILs referidos acima

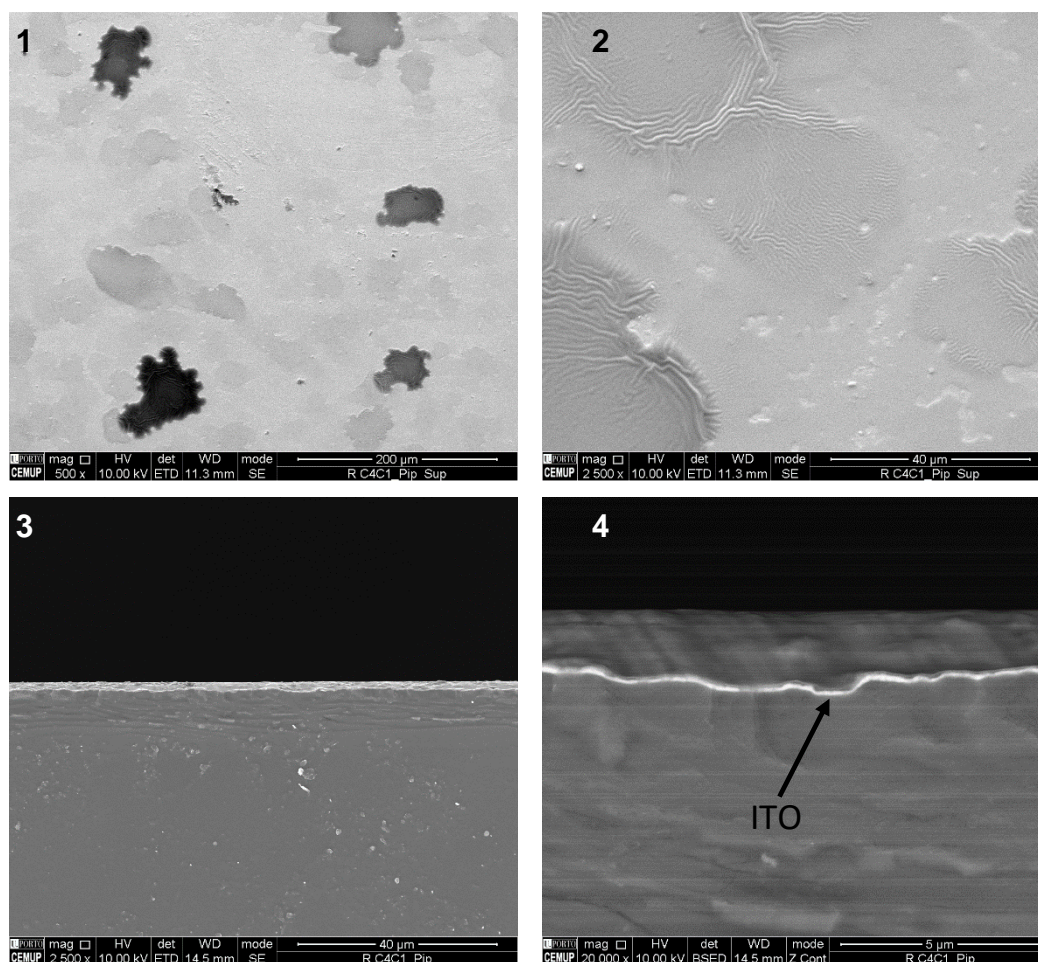


Figura 59. Topografia da morfologia de um filme fino de líquido iônico $[C_4C_1\text{pip}] [Ntf_2]$: **1-** superfície de filme de $[C_4C_1\text{pip}] [Ntf_2]$ (500x); **2-** superfície de filme de $[C_4C_1\text{pip}] [Ntf_2]$ com uma maior ampliação (2500x); **3-** vista lateral do filme de $[C_4C_1\text{pip}] [Ntf_2]$ (10000x); **4-** vista lateral do filme fino de $[C_4C_1\text{pip}] [Ntf_2]$ com uma maior ampliação (20000x).

Foi também medida aproximadamente a espessura do filme fino de IL depositado, obtendo um valor de aproximadamente 1.5 μm , um valor bastante elevado para filmes finos com aplicação em dispositivos eletrônicos baseados em OSCs. É interessante notar que o padrão em manchas é observado para $[C_4C_1py] [Ntf_2]$ e $[C_4C_1\text{pip}] [Ntf_2]$, embora o $[C_4C_1\text{pip}] [Ntf_2]$ tenha formado um filme bastante mais fino.

Comparando cada uma das deposições de IL é possível ver que estes apresentam na sua generalidade uma morfologia muito diferente da nos complexos de 8-HQ. Os ILs estudados apresentam uma morfologia com nano e microgotículas, o que sugere que estes apresentam a capacidade de preencher os interstícios de filmes constituídos por substâncias amorfas ou cristalinas (ex: derivados de 8-HQ), o que pode levar a uma inovação no desempenho de dispositivos eletrónicos baseados em filmes finos de OSCs. Na figura 60 são apresentados cada um dos ILs depositados, para uma melhor comparação.

Estes líquidos iónicos depositados apresentam algumas diferenças entre si. É visto que para todos eles ocorre uma deposição homogénea e contínua, formando filme em quase toda a superfície do substrato. Para os filmes de $[C_3C_1im][Ntf_2]$ e de $[C_4C_1pyrr][Ntf_2]$ a morfologia observada é bastante semelhante, sendo formado um filme homogéneo, com nanogotículas. Para os filmes de $[C_4C_1im][Ntf_2]$, $[C_4C_1py][Ntf_2]$ e $[C_4C_1pip][Ntf_2]$ a sua morfologia é diferente dos 2 anteriores. Nestes ILs, os filmes formados cobrem também a superfície do substrato, mas não são tão homogéneos, apresentando um padrão em manchas (com zonas de maior ou menor relevo), indicando diferentes espessuras das microgotículas observadas.

É também possível verificar que aparentemente não há uma relação direta entre a morfologia do filme, a sua espessura e a massa de IL efundida.

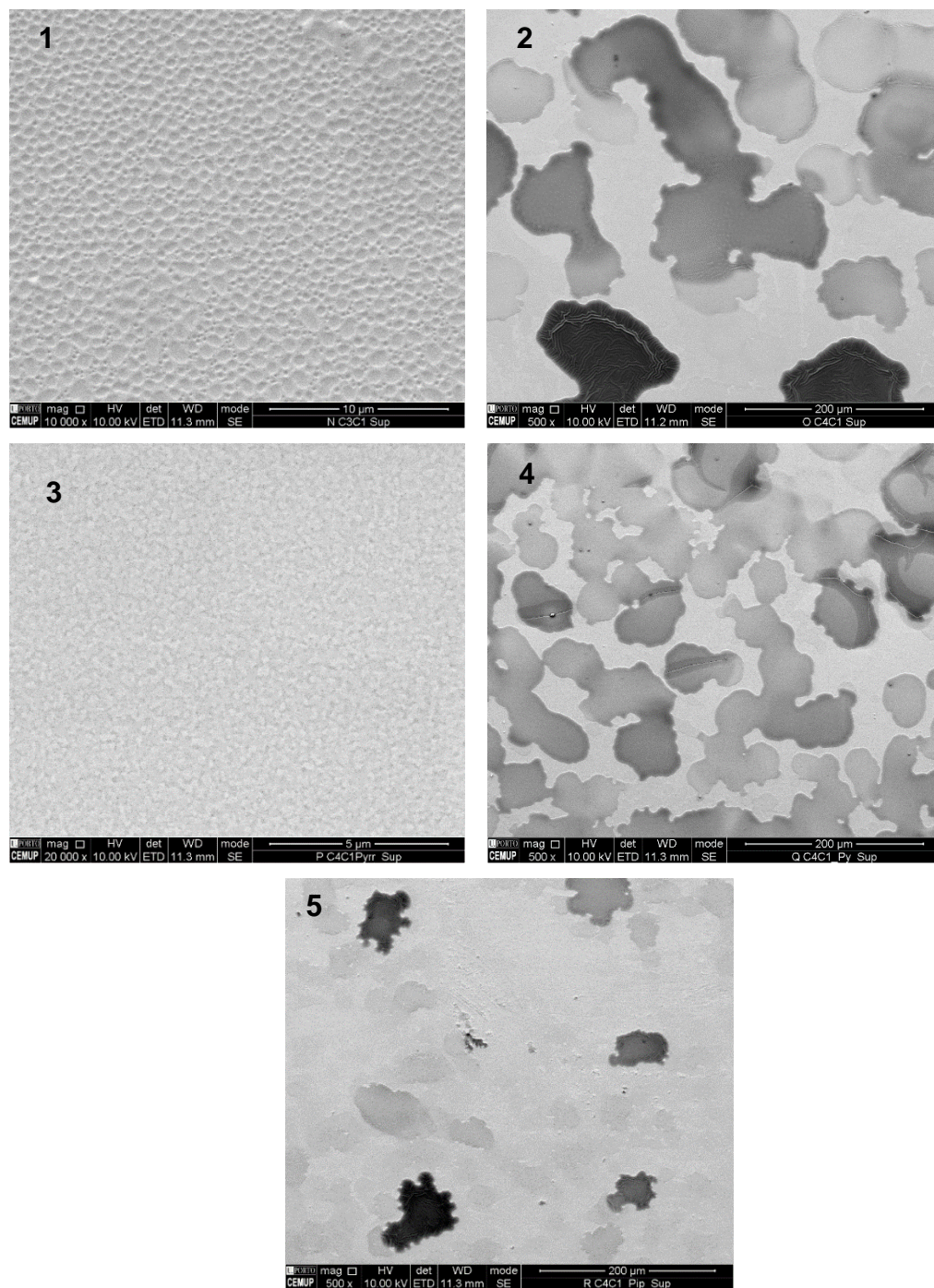


Figura 60. Topografia da morfologia dos diferentes filmes finos de líquido iônico fabricados: **1-** Filme fino de IL $[C_3C_1im][Ntf_2]$ (10000x); **2-** Filme fino de IL $[C_4C_1im][Ntf_2]$ (500x); **3-** Filme fino de IL $[C_4C_1pyrr][Ntf_2]$ (2500x); **4-** Filme fino de IL $[C_4C_1py][Ntf_2]$ (500x); **5-** Filme fino de IL $[C_4C_1pip][Ntf_2]$.

Foi também depositado um dos complexos metálicos derivados da 8-HQ sintetizados neste trabalho, o $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$. É possível verificar a formação de um filme contínuo e espesso no substrato, com uma espessura de aproximadamente $1.5 \mu\text{m}$, como apresentado na figura 61.

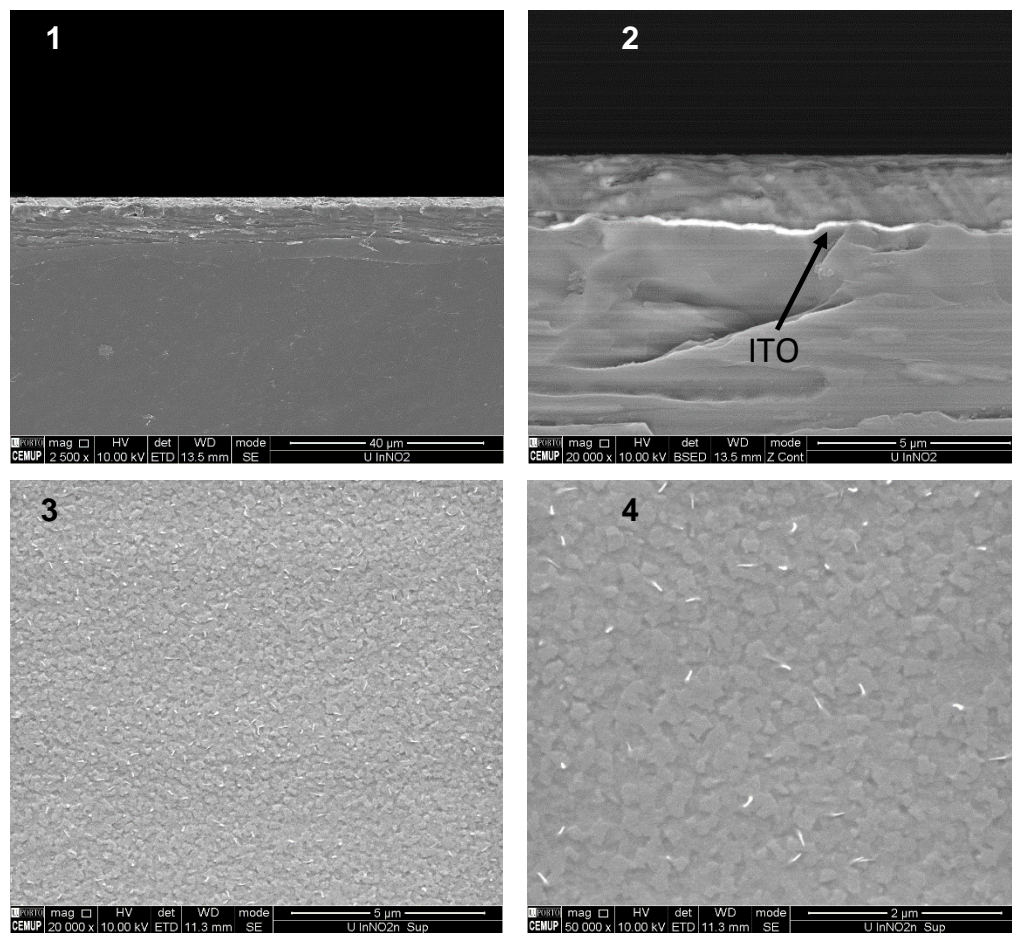


Figura 61. Topografia da morfologia adotada por filme fino de $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$: **1-** vista lateral do filme de $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ (2500x); **2-** vista lateral do filme de $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ (20000x) ; **3-** vista superior do filme de $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ (20000x) ; **4-** vista superior do filme de $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ (50000x).

Como seria de esperar o $\text{In}(\text{NO}_2)_3$ apresenta uma morfologia bastante diferente da apresentada pelos ILs depositados. É possível ver a formação de um filme espesso ao longo de todo o substrato. O filme formado aparenta uma estrutura aparentemente amorfa, com a presença de nano estruturas de monocristais bem definidos dispersas na superfície.

O filme de $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ depositado foi comparado com o trabalho de outro investigador^[10], de modo a avaliar as diferenças morfológicas que poderiam ocorrer com a adição de substituintes na 8-hidroquinolina. São apresentadas na figura 62 imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento de AlQ_3 , InQ_3 e de $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$.

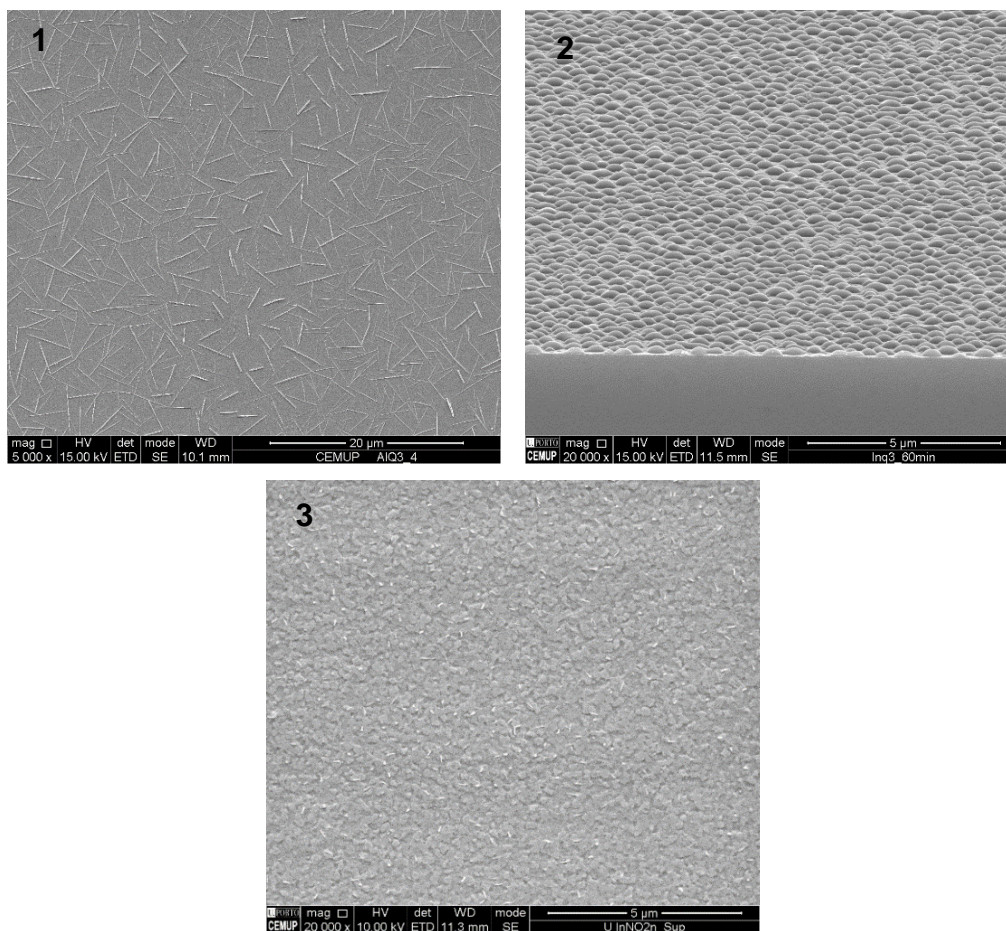


Figura 62. Topografia da morfologia de filmes finos de: 1- AlQ_3 (5000x), 2- InQ_3 (20000x) e 3- $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ (20000x)

Pela análise das imagens 1 e 2, avaliando a morfologia de AlQ_3 e InQ_3 , pode observar-se uma grande diferença entre as estruturas apresentadas por estes dois compostos quando depositados sob a forma de filme fino. O filme de AlQ_3 cobre toda a superfície de ITO, ocorrendo a formação de estruturas mais cristalinas e alongadas. Para o caso do InQ_3 , o filme cobre também toda a superfície do substrato, contudo há uma maior preferência para este complexo formar aglomerados aparentemente amorfos. O caso do $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ é intermédio, a formação de estruturas amorfas parece preponderante, mas

observa-se também a formação de estruturas cristalinas dispersas sobre a superfície do filme. Este efeito pode dever-se à presença do grupo $-\text{NO}_2$ e à tendência que este tem para favorecer a formação de estruturas cristalinas quando presente na estrutura molecular devido ao seu forte efeito polarizador. No entanto, é preciso não esquecer que estes filmes foram fabricados por diferentes investigadores, em condições semelhantes embora não totalmente reproduzíveis. Assim, não é possível excluir totalmente a hipótese de as diferentes morfologias observadas estarem a ser afetadas pelas condições experimentais usadas na deposição.

A análise topográfica dos complexos metálicos sintetizados e de líquidos iônicos revelou-se uma ferramenta muito importante na compreensão da morfologia adotada por estes compostos quando depositados sob placas de vidro revestidas a ITO. Foi possível verificar que os líquidos iônicos têm a capacidade de ocupar os interstícios deixados pelos complexos metálicos depositados, podendo servir de “pontes de carga”, que fazem a conexão elétrica entre “ilhas” isoladas de composto. Esta característica dos líquidos iônicos abre novas portas no desenvolvimento e melhoramento da eficiência de dispositivos baseados em OSCs.

Assim, a deposição de líquidos iônicos sobre uma camada de material semicondutor resulta na formação de filmes híbridos contínuos, que preenchem toda a superfície do substrato. Devido à boa mobilidade e difusão superficial dos ILs, estas podem ajudar a corrigir defeitos da superfície, aumentar o contato elétrico entre camadas e melhorar o transporte de cargas ao longo do filme.

5. Considerações finais

5.1. Conclusões

Este trabalho contribuiu para uma compreensão das propriedades moleculares e estruturais de diversos OSCs com aplicação em dispositivos eletrónicos, nomeadamente complexos metálicos derivados de 8-HQ, com ou sem grupos substituintes. Os complexos metálicos foram sintetizados, e a sua purificação e caracterização foi bem conseguida, como comprovado pelas diversas técnicas de espectroscopia e espetrometria utilizadas. Pode afirmar-se que complexos com alumínio(III) adquirem preferencialmente conformação *mer*- e complexos metálicos com índio (III) a uma conformação *fac*-, independentemente do substituinte. Foram também avaliadas as energias de ligação metal-ligando, sendo observadas energias para os complexos de alumínio(III) comparativamente aos complexos de índio (III). Ao contrário do que seria de prever, relacionando os tamanhos dos catiões metálicos e comparando três metais diferentes (alumínio, gálio e índio), o complexo com índio (III) não apresenta a energia de ligação mais baixa, constituindo este facto mais um suporte para a preferência dos complexos de índio adotarem uma conformação facial.

Relativamente ao fabrico de filmes finos de OSCs e ILs por sublimação/vaporização sob pressão reduzida, conseguiu-se obter filmes mono-componente e híbridos de ILs e de complexos metálicos derivados da 8-hidroxiquinolina. Como detalhado ao longo deste trabalho, estes filmes cobrem toda ou quase toda a superfície dos substratos utilizados, tendo sido observado para ILs a formação de nanogotículas de diversos tamanhos em filmes finos de ILs. Os complexos metálicos depositados cobrem também toda a superfície do substrato tendo formado estruturas aparentemente amorfas, com a formação, em alguns casos, de nano estruturas monocristalinas. A conjugação destes dois materiais origina um filme contínuo, espesso, onde os ILs preenchem os interstícios formados na deposição prévia de complexos metálicos. Este efeito suporta a teoria apontada inicialmente dos ILs poderem funcionar como “pontes” de carga, podendo aumentar a eficiência de dispositivos eletrónicos baseados em OSCs devida às suas boas características térmicas e elétricas.

5.2. Prespetivas futuras

Sendo uma área de investigação relativamente recente na ciência, o estudo de ILs aplicados em dispositivos eletrónicos baseados em semicondutores orgânicos como os OLEDs pode abrir novas portas no *design* e aumento da eficiência destas tecnologias. Pretende-se no futuro efetuar testes e estudos de caracterização elétrica de filmes finos de OSCs e compósitos/ materiais híbridos com ILs utilizando um instrumento para medição de curvas de intensidade de corrente versus voltagem aplicada (IV), construído ao longo deste projeto, instrumento este apresentado na figura 63.

Este dispositivo permitirá determinar propriedades elétricas de filmes finos de OSCs e de ILs a temperaturas controladas (entre os 0°C e os 80°C), bem como realizar estas medições num ambiente controlado (sob pressão reduzida ou atmosfera de gás inerte).

Pretende-se também desenvolver o conhecimento científico relativo aos mecanismos de transporte de cargas em filmes finos de OSCs.



Figura 63. Instrumento para medição de curvas de intensidade de corrente versus voltagem aplicada (IV); 1- interior do instrumento; 2- instrumento em funcionamento.

6. Bibliografia

- [1] M. Muccini, A bright future for organic field-effect transistors. *Nat. Mater.* **2006**, 5, 605-613.
- [2] Y. Shirota; H. Kageyama, Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 953-1010.
- [3] A. Hagfeldt; G. Boschloo; L. Sun; L. Kloo; H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595-6663.
- [4] C. W. Tang; S. A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes. *App. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913-915.
- [5] J. Singleton, Band Theory and Electronic Properties of Solids, Oxford Univ. Press, **2001**.
- [6] M. S. Hybertsen; S. G. Louie, Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 5390-5413.
- [7] http://solarcellcentral.com/junction_page.html, visualizado em **2014**
- [8] W. H. Strehlow; E. L. Cook, Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1973**, 2, 163-199.
- [9] H. Shirakawa; E. J. Louis; A. G. MacDiarmid; C. K. Chiang; A. J. Heeger, Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *J. C. S. Chem. Comm.* **1977**, 578-580.
- [10] José C. S. Costa, Tese de Doutorado, Estudo Termodinâmico e Morfológico de Filmes Finos de Materiais Semicondutores Orgânicos, **2015**
- [11] Jang-Hyuk Kwon and Ramchandra Pode. High Efficiency Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Simple Structure, Organic Light Emitting Diode - Material, Process and Devices, **2011**
- [12] M. Pope; H. P. Kallmann; P. Magnate, Electroluminescence in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042-2043.
- [13] Grace M. Credo; Darby L. Winn; and Steven K. Buratto, Near-Field Scanning Optical Microscopy of Temperature- and Thickness-Dependent Morphology and Fluorescence in Alq3 Films, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1258-1265
- [14] Ming-Chen Sun; Jwo-Huei Jou; Wen-Kuo Weng; Yen-Shih Huang, Enhancing the performance of organic light-emitting devices by selective thermal treatment, *Thin Solid Films* **2005**, 491, 260 – 263

- [15] V. I. Adamovich; S. R. Cordero; P. I. Djurovich; A. Tamayo; M. E. Thompson; B. W. D'Andrade; S. R. Forrest, New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs. *Org. Electron.* **2003**, *4*, 77-87.
- [16] J. Lee; Y. Park; D. Y. Kim; H. Y. Chu; H. Lee; L.-M. Do, High efficiency organic light emitting devices with Al/NaF cathode. *App. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 173-175.
- [17] Y. Qiu; Y. Gao; P. Wei; L. Wang, Organic light-emitting diodes with improved holeelectron balance by using copper phthalocyanine/aromatic diamine multiple quantum wells. *App. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2628-2630.
- [18] O. D. Jurchescu; J. Baas; T. T. M. Palstra, Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061- 3063.
- [19] D. A. da Silva Filho; E.-G. Kim; J.-L. Brédas, Transport Properties in the Rubrene Crystal: Electronic Coupling and Vibrational Reorganization Energy. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1072-1076.
- [20] L. A. Blanchard; D. Hancu; E. J. Beckman; J. F. Brennecke, Green processing using ionic liquids and CO₂. *Nature* **1999**, *399*, 28-29.
- [21] M. Armand; F. Endres; D. R. MacFarlane; H. Ohno; B. Scrosati, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621-629.
- [22] R. D. Rogers; K. R. Seddon, Ionic Liquids- Solvents of the Future? *Science* **2003**, *302*, 792-793.
- [23] D. R. MacFarlane; J. Golding; S. Forsyth; M. Forsyth; G. B. Deacon, Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion. *Chem. Commun.* **2001**, 1430-1431.
- [24] J. M. Crosthwaite; M. J. Muldoon; J. K. Dixon; J. L. Anderson; J. F. Brennecke, Phase Transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *J. Chem. Thermodynamics* **2005**, *37*, 559-568.
- [25] M. Kosmulski; J. Gustafsson; J. B. Rosenholm, Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. *Termochim. Acta* **2004**, *412*, 47-53.
- [26] M. A. A. Rocha; C. F. R. A. C. Lima; L. R. Gomes; B. Schröder; J. A. P. Coutinho; I. M. Marrucho; J. M. S. S. Esperança; L. P. N. Rebelo; K. Shimizu; J. N. C. Lopes; L. M. N. B. F. Santos, High-Accuracy Vapor Pressure Data of the Extended [CnC1im][Ntf2] Ionic liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 10919-10926.

- [27] P.Kovacik, G. Sforazzini, A.G. Cook, S.M. Willis, P.S. Grant, H.E. Assender, A.A.R. Watt, "Vacuum Deposited Planar, Heterojunction Polymer Cells", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 1.
- [28] M. Kano, T. Minari, K. Tsukagoshi, H. Maeda, "Control of device parameters by active layer thickness in organic field effect transistors", *APPLIED PHYSICS LETTERS*, **2011**, 98, 073307
- [29] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Peterson, "Dye Sintetized Solar Cells", *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595
- [30] J.-F. Chang; B. Sun; D. W. Breiby; M. M. Nielsen; T. I. Sölling; M. Giles; I. McCulloch; H. Sirringhaus, Enhanced Mobility of Poly(3-hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High Boiling-Point Solvents. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4772-4776.
- [31] Z. C. Jin; I. Hamberg; C. G. Granqvist, Optical properties of sputterdeposited ZnO:Al thin films. *J. App. Phys.* **1988**, 64, 5117-5131.
- [32] V. Assuncao; E. Fortunato; A. Marques; H. Aguas; I. Ferreira; M. E. V. Costa; R. Martins, Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature. *Thin Solid Films* **2003**, 427, 401-405.
- [33] O. Volobujeva; M. Altosaar, J. Raudoja; E. Mellikov, M. Grossberg, L. Kaupmees, P. Barvinschi, SEM analysis and selenization of Cu-In alloy films produced by co-sputtering of metals. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* **2009**, 93, 11-14.
- [34] Hairong Li; Fujia Zhang ; Yanyong Wang; Daishun Zheng; Synthesis and characterization of tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium ; *Materials Science and Engineering B100* **2003**, 40-46
- [35] S. E. Gustafsson, Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, 62, 797-804.
- [36] M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte, The construction, testing and use of a new Knudsen effusion apparatus. *Thermochim. Acta* **1990**, 171, 169-183.
- [37] M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte; L. M. N. B. F. Santos, The design, construction, and testing of a new Knudsen effusion apparatus. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, 38, 778-787.
- [38] L. M. N. B. F. Santos; L. M. S. S. Lima; C. F. R. A. C. Lima, F. D. Magalhães; M. C. Torres; B. Schröder; M. A. V. Ribeiro da Silva, New Knudsen Effusion Apparatus with

Simultaneous Gravimetric and Quartz Crystal Microbalance Mass Loss Detection. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, 43, 834-843.

[39] José C. S. Costa, Carlos F. R. A. C. Lima, and Luís M. N. B. F. Santos, Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes: Understanding the Crystal and Molecular Stability of the Tris(8-hydroxyquinolines) of Al, Ga, and In, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 21762–21769

[40] Muccini, M.; Loi, M. A.; Kenevey, K.; Zamboni, R.; Masciocchi, N.; Sironi, A. Blue Luminescence of Facial Tris(quinolin-8-ato) Aluminum(III) in Solution, Crystals, and Thin Films. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 861–864

[41] Tai, C.-K.; Chou, Y.-M.; Wang, B.-C. Investigation of Photophysical Properties of mer-Tris(8-hydroxyquinolinato) Aluminum(III) and Its Derivatives: DFT and TD-DFT Calculations. *J. Lumin.* **2011**, 131, 169–176.

[42] D. Feller, The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations. *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 1571-1586.

[43] (36) Roy, L. E.; Hay, P. J.; Martin, R. L. Revised Basis Sets for the LANL Effective Core Potentials. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 1029–1031

[44] Tetsuya Noda, Hiromitsu Ogawa, Naoki Noma and Yasuhiko Shirota; Organic light-emitting diodes using a novel family of amorphous molecular materials containing an oligothiophene moiety as colour-tunable emitting materials; *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2177–2181

[45] Yasuhiko Shirota; Organic materials for electronic and optoelectronic devices; *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1-25

Anexos

A.1. Espectros de FTIR dos complexos sintetizados

São apresentados os espectros de FTIR dos complexos derivados da 8-hidroxiquinolina não incluídos no capítulo 5. É visto o desaparecimento da banda característica do grupo -OH da 8-hidroxiquinolina, confirmando a síntese dos complexos metálicos pretendidos. São apresentados os espectros individuais dos complexos sintetizados e a sua comparação com os complexos substituídos com diferentes metais, focando a zona do espectro onde é possível ver as diferenças relativas a cada uma das diferentes conformações adotadas por estes complexos metálicos.

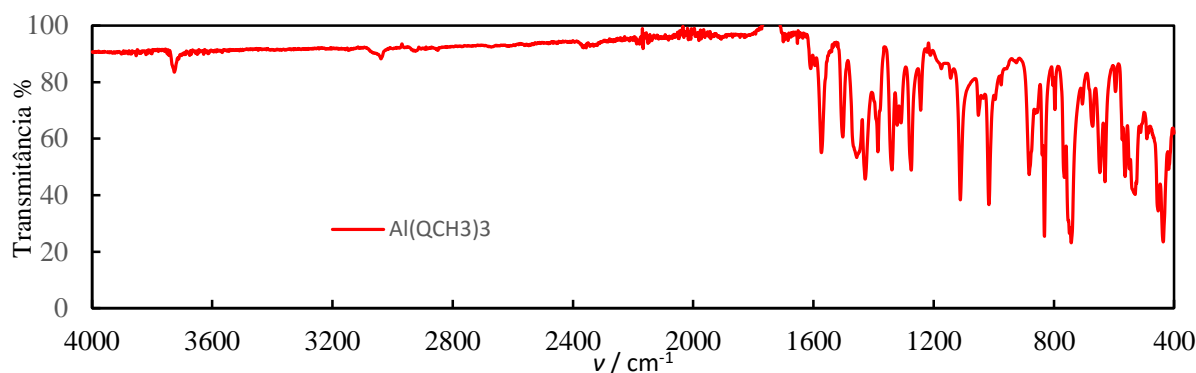


Figura A.1. Espectro de FTIR de $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1}

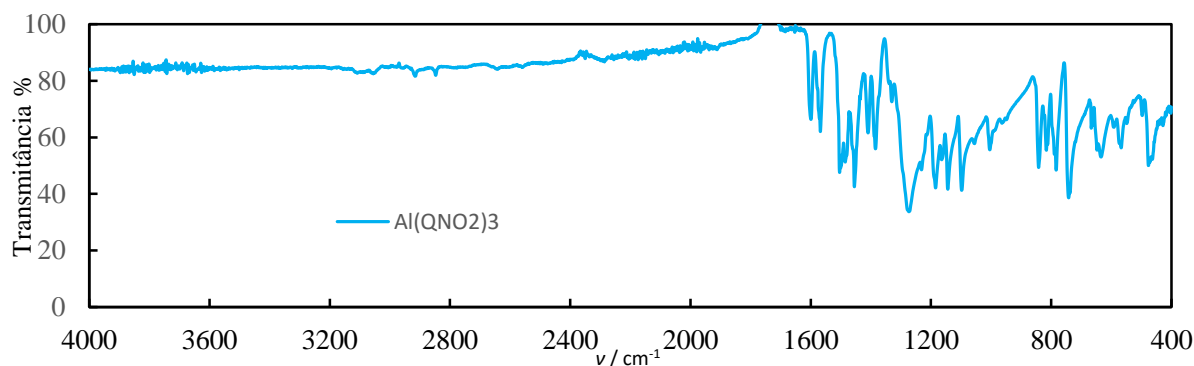


Figura A.2. Espectro de FTIR de $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} .

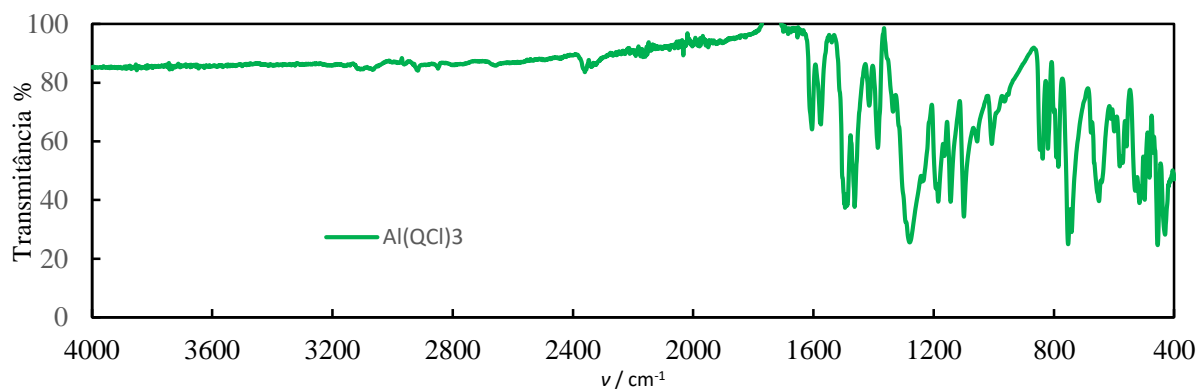


Figura A.3. Espectro de FTIR de $\text{Al}(\text{QCl})_3$ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} .

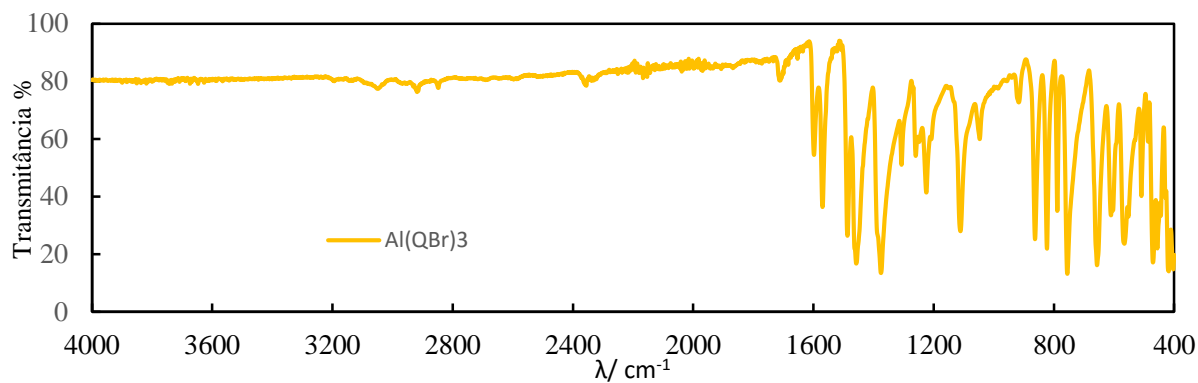


Figura A.4. Espectro de FTIR de $\text{Al}(\text{QBr})_3$ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} .

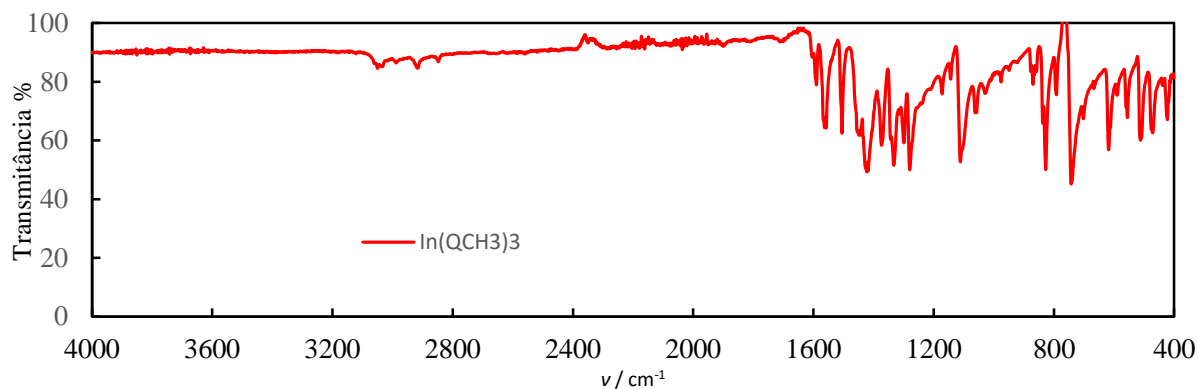


Figura A.5. Espectro de FTIR de $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} .

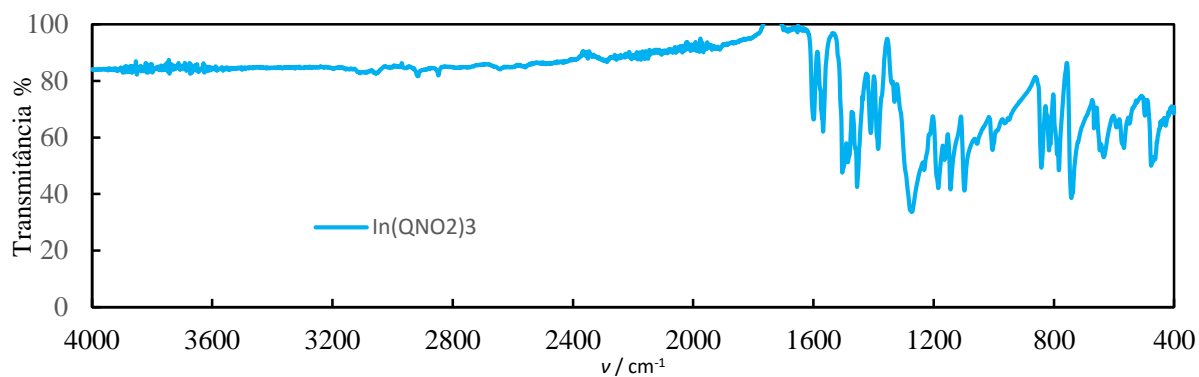


Figura A.6. Espectro de FTIR de In(QNO₂)₃ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} .

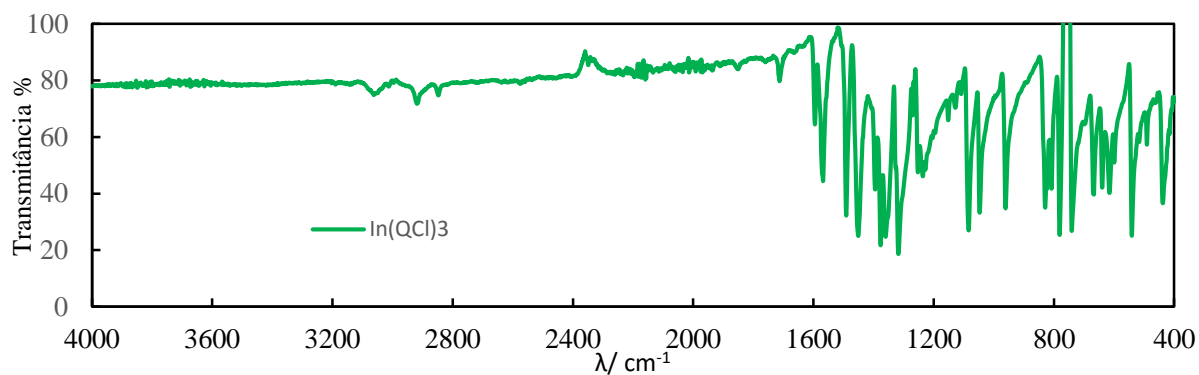


Figura A.7. Espectro de FTIR de In(QCl)₃ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} .

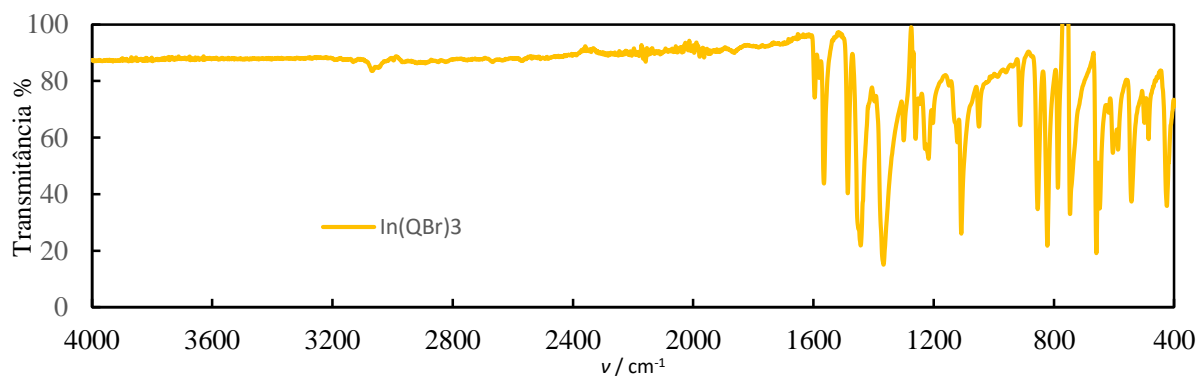


Figura A.8. Espectro de FTIR de In(QBr)₃ na zona dos 4000 aos 400 cm^{-1} .

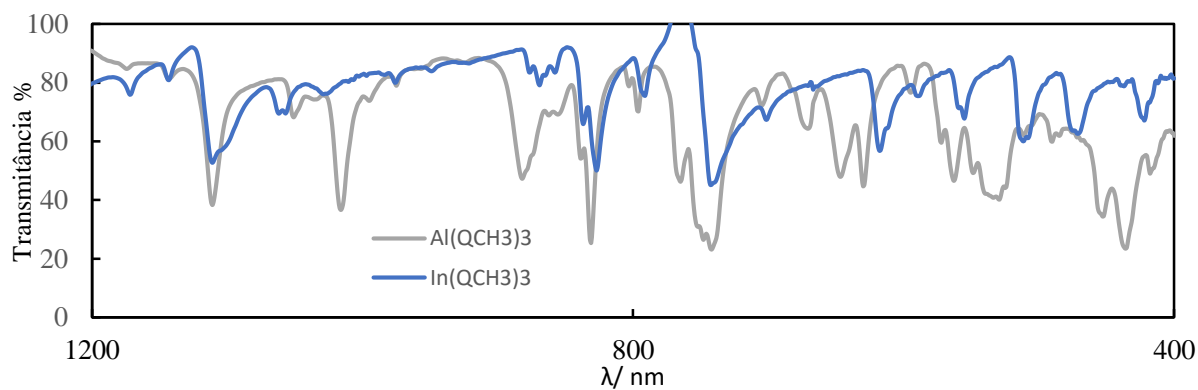


Figura A.9. Espectro FTIR de $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$ e $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$ evidenciando a zona do espectro onde as diferenças são atribuídas às diferentes conformações adotadas por estes complexos metálicos.

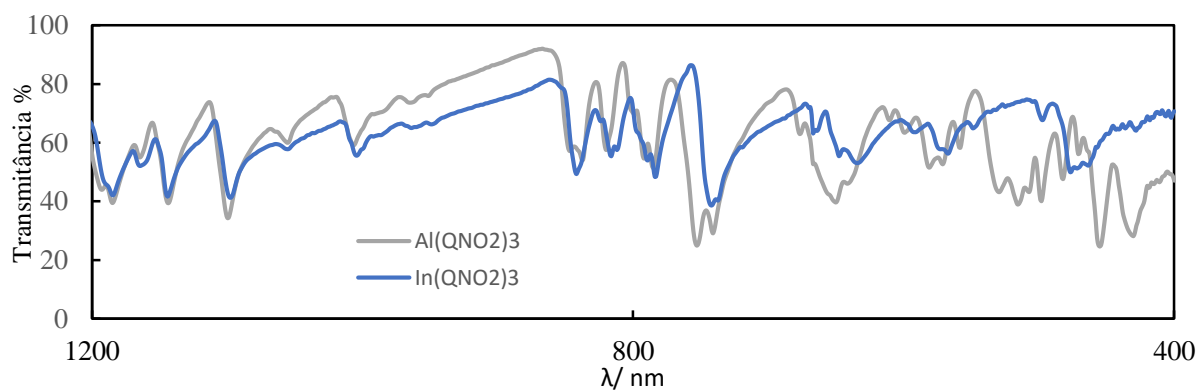


Figura A.10. Espectro FTIR de $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$ e $\text{In}(\text{QNO}_2)_3$ evidenciando a zona do espectro onde as diferenças são atribuídas às diferentes conformações adotadas por estes complexos metálicos.

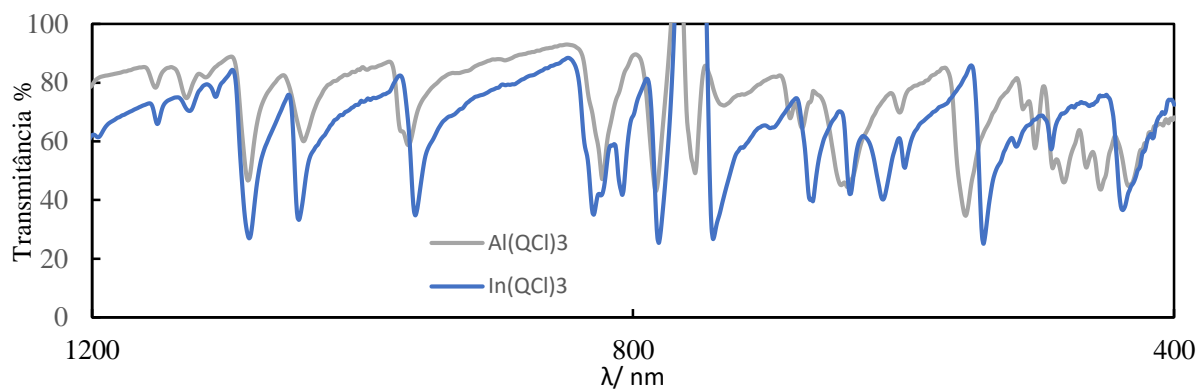


Figura A.11. Espetro FTIR de $\text{Al}(\text{QCl})_3$ e $\text{In}(\text{QCl})_3$ evidenciando a zona do espectro onde as diferenças são atribuídas às diferentes conformações adotadas por estes complexos metálicos.

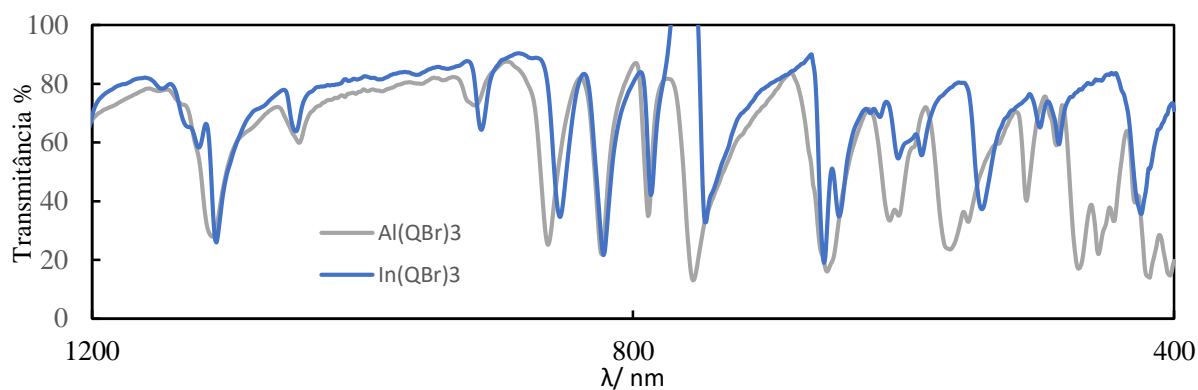


Figura A.12. Espetro FTIR de $\text{Al}(\text{QBr})_3$ e $\text{In}(\text{QBr})_3$ evidenciando a zona do espectro onde as diferenças são atribuídas às diferentes conformações adotadas por estes complexos metálicos.

A.2. Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C em solução dos complexos metálicos sintetizados

São apresentados os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C em solução (CDCl_3) dos complexos metálicos sintetizados. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C em solução $\text{Al}(\text{QBr})_3$ e de RMN de ^{13}C em solução de $\text{In}(\text{QBr})_3$ não foram obtidos e por isso não são apresentados devido a problemas de solubilidade dos complexos metálicos em CDCl_3 .

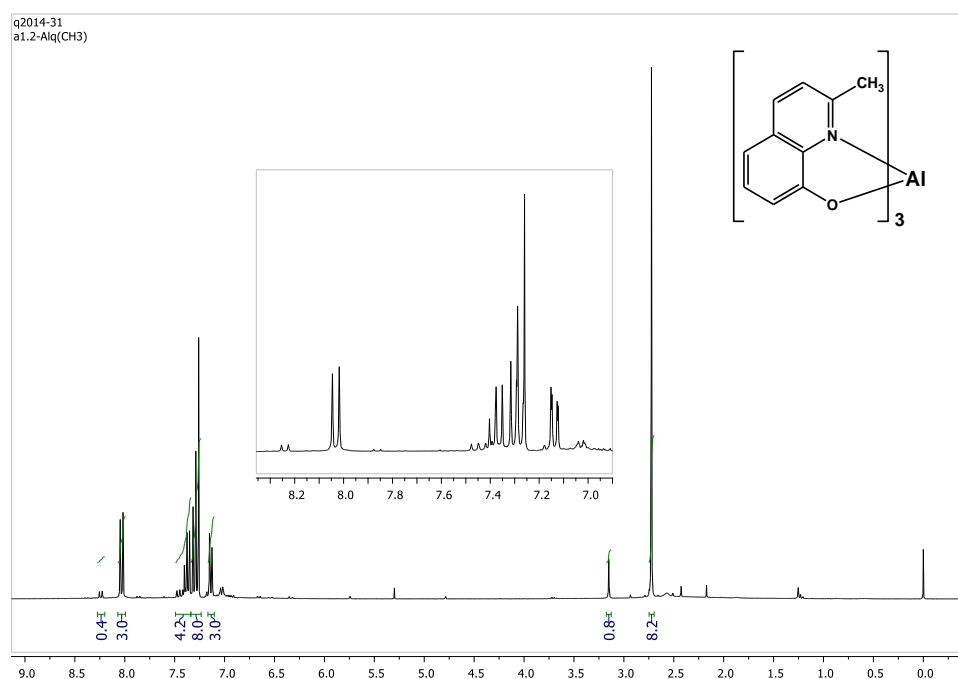


Figura A.13. Espectro de RMN de ^1H em solução de $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$.

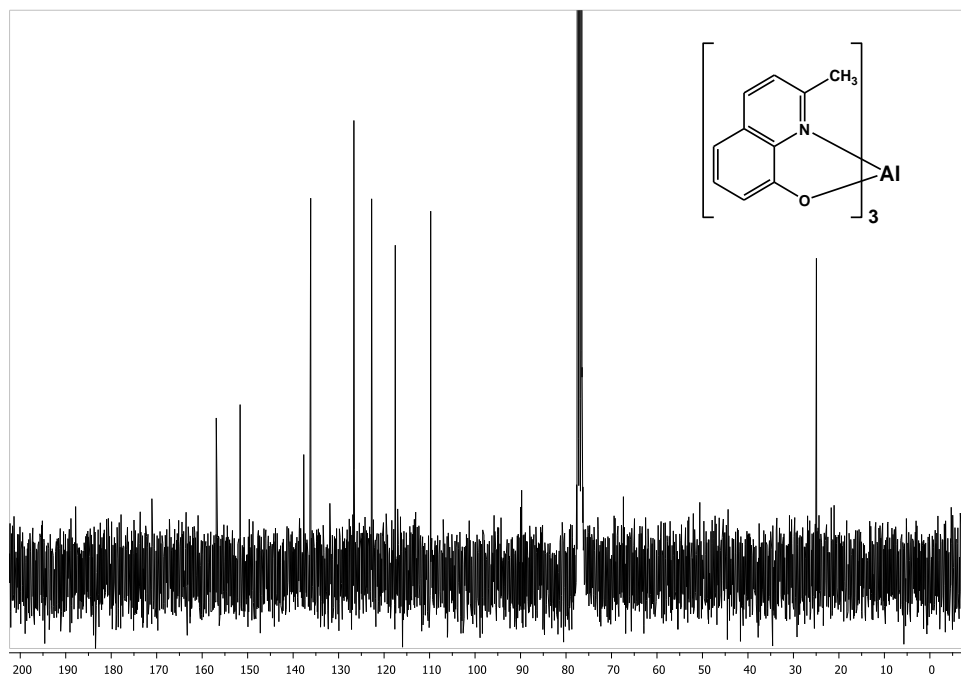


Figura A.14. Espectro de RMN de ^{13}C em solução de $\text{Al}(\text{QCH}_3)_3$.

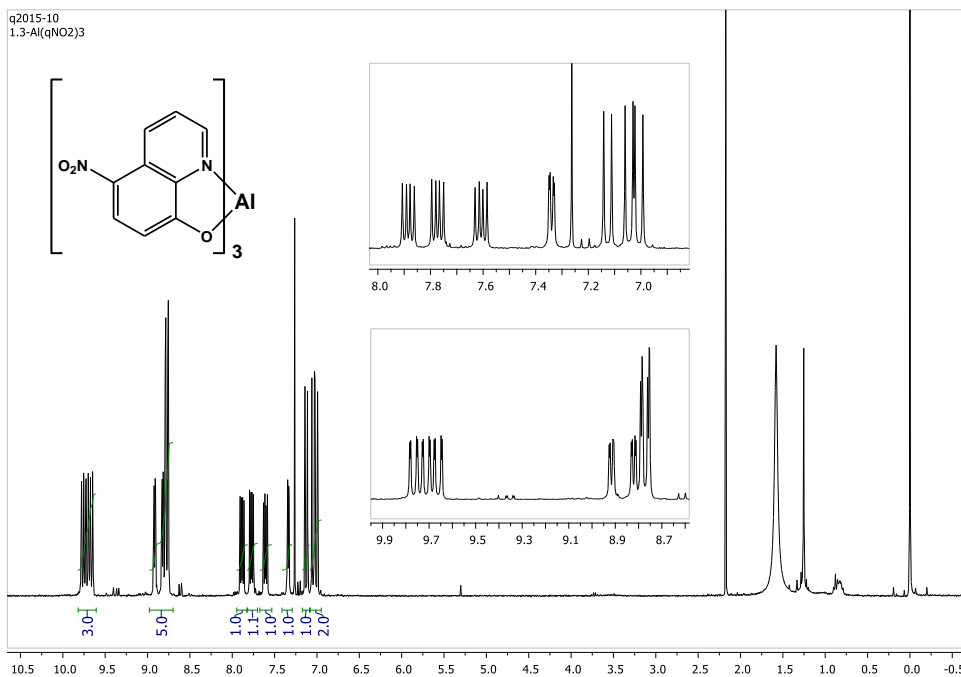


Figura A.15. Espectro de RMN de ^1H em solução de $\text{Al}(\text{QNO}_2)_3$.

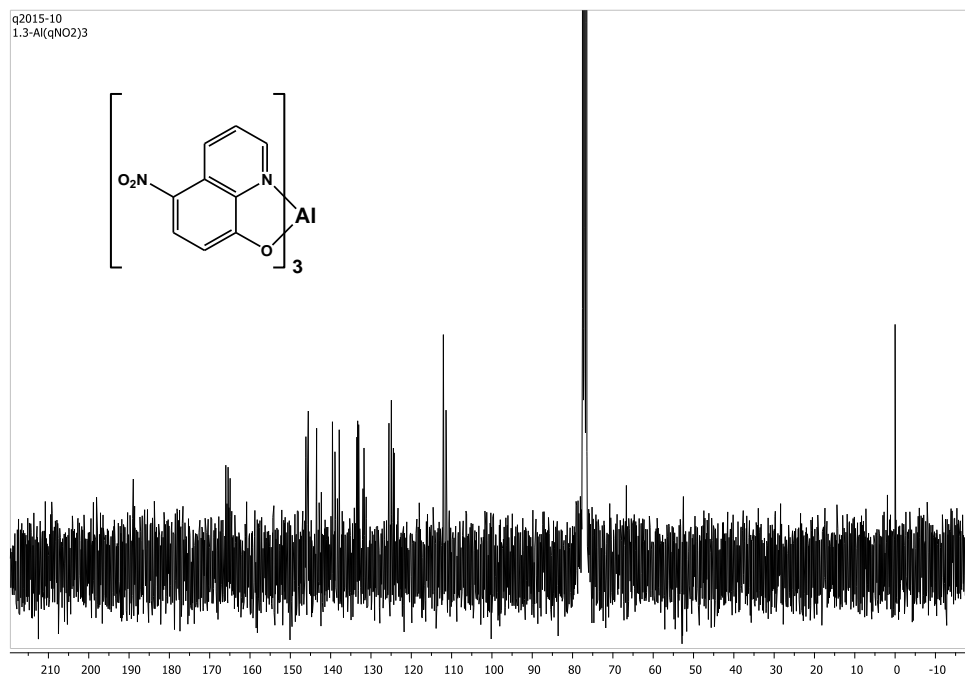


Figura A.16. Espectro de RMN de ¹³C em solução de Al(QNO₂)₃.

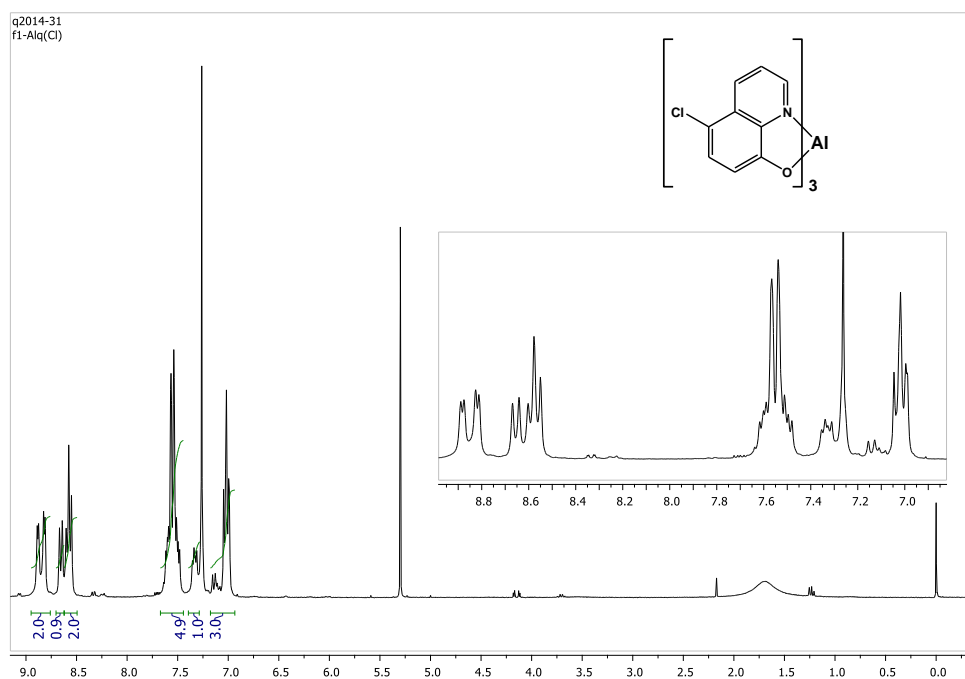


Figura A.17. Espectro de RMN de ¹H em solução de Al(QCl)₃.

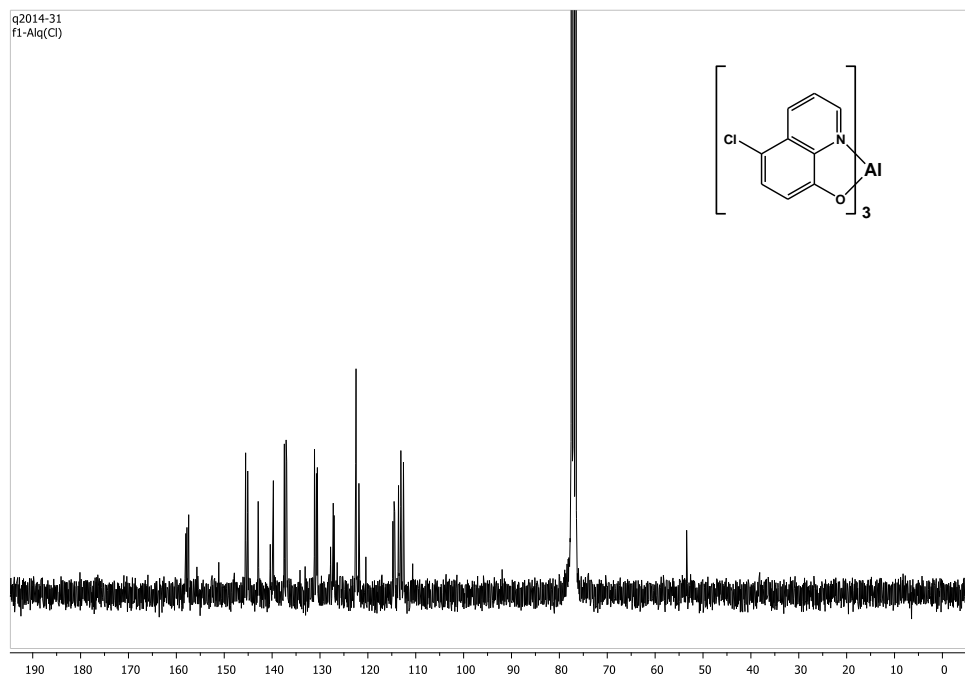


Figura A.18. Espectro de RMN de ^{13}C em solução de $\text{Al}(\text{QCl})_3$.

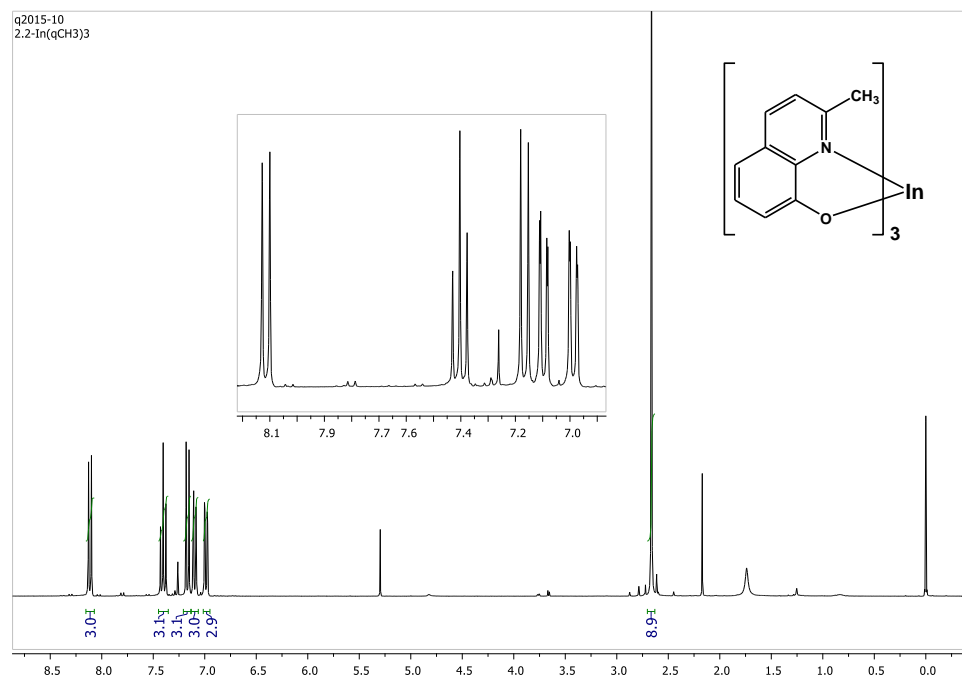


Figura A.19. Espectro de RMN de ^1H em solução de $\text{In}(\text{QCH}_3)_3$.

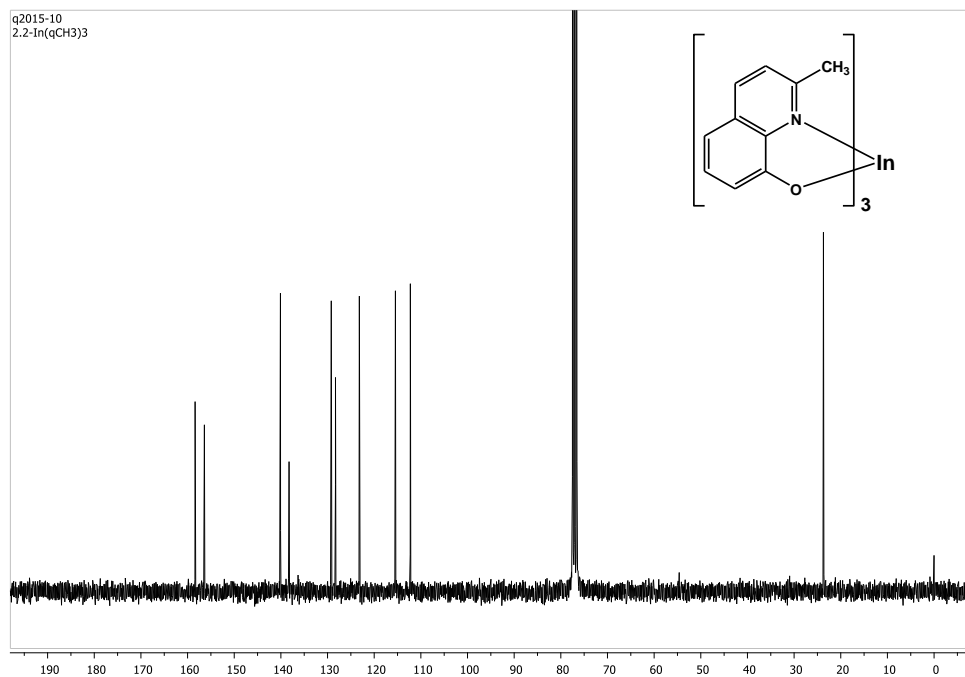


Figura A.20. Espectro de RMN de ¹³C em solução de In(QCH₃)₃.

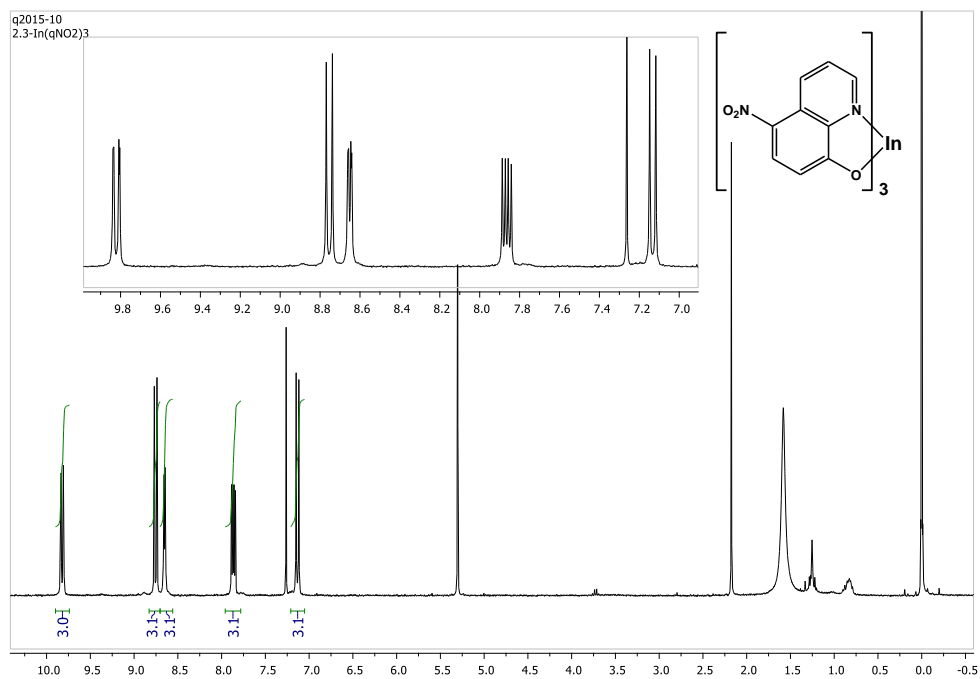


Figura A.21. Espectro de RMN de ¹H em solução de In(QNO₂)₃.

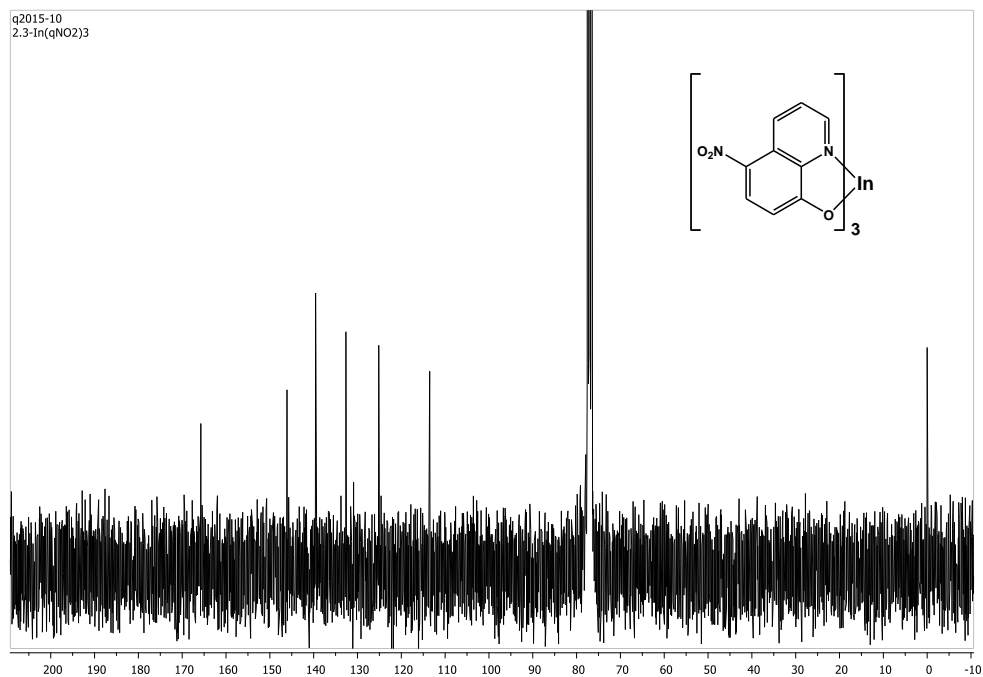


Figura A.22. Espectro de RMN de ¹³C em solução de In(QNO₂)₃.

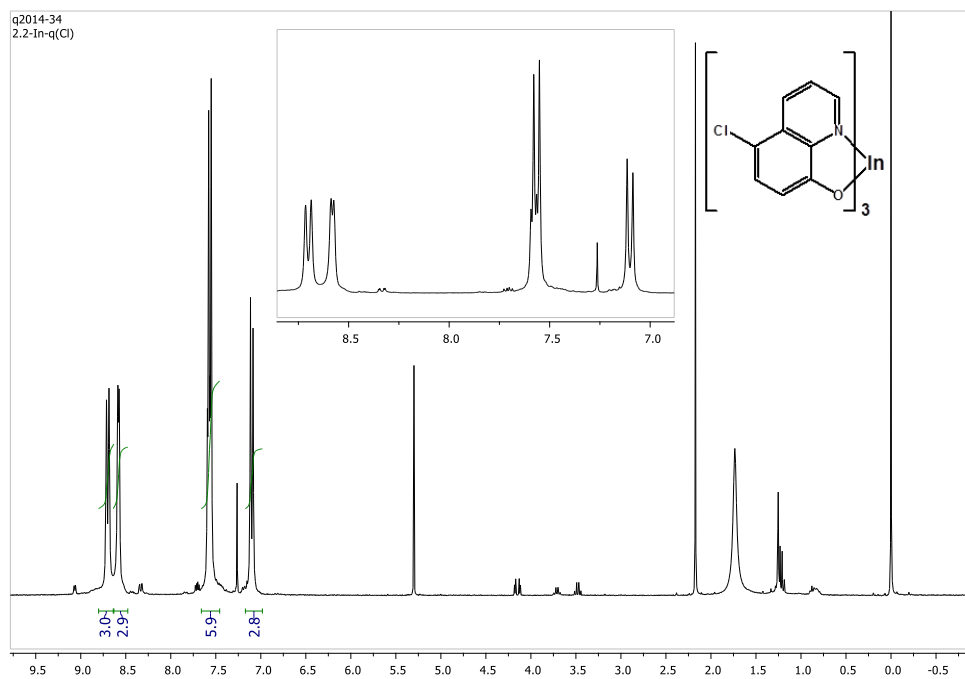


Figura A.23. Espectro de RMN de ¹H em solução de In(QCl)₃.

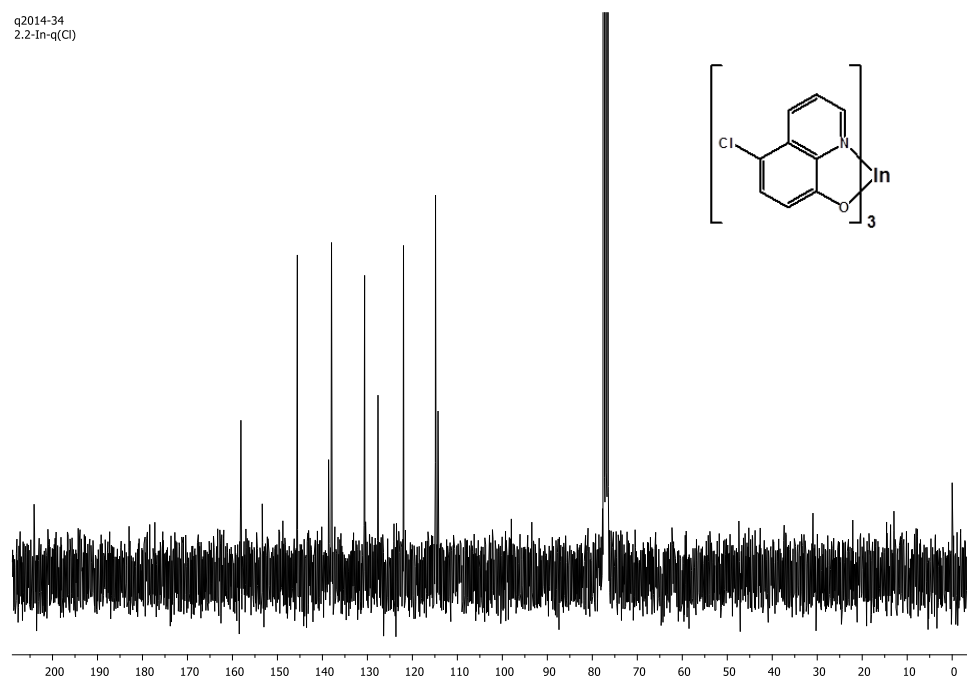


Figura A.24. Espectro de RMN de ^1H em solução de $\text{In}(\text{QNCl})_3$.

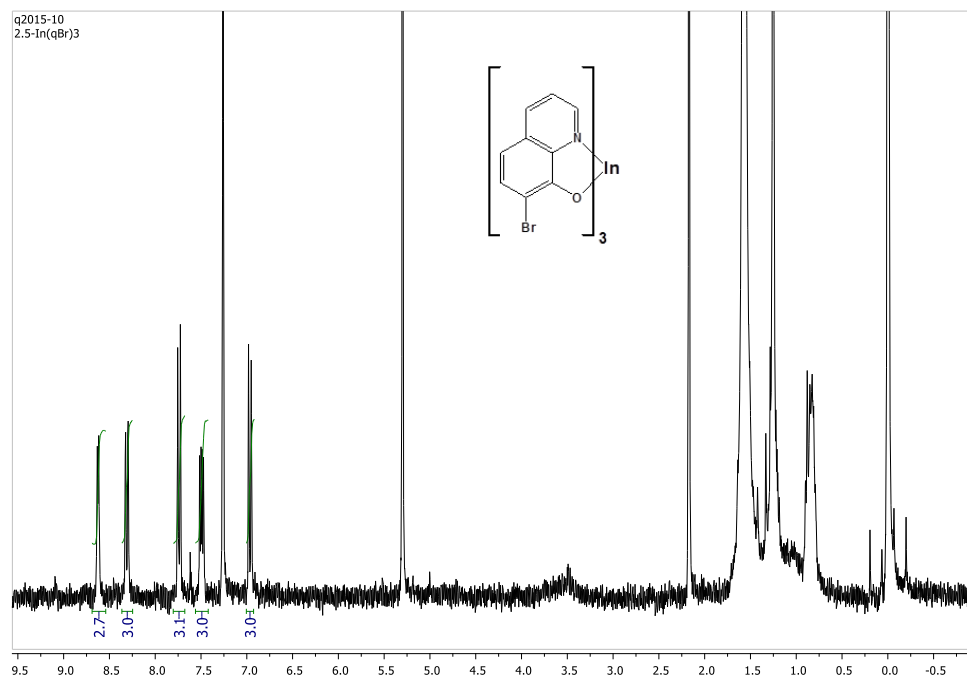


Figura A.25. Espectro de RMN de ^1H em solução de $\text{In}(\text{QBr})_3$.